

**UNTERSUCHUNGEN ÜBER BLEI- UND
CADMIUMGEHALTE IN NIEREN VON
GESCHLACHTETEN KÜHEN AUS OBERBAYERN
UNTER BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG EINER
GEEIGNETEN PROBENENTNAHME**

Hans Werner Merk

Disbui. München

1988



Aus dem Institut für Hygiene und Technologie der
Lebensmittel tierischen Ursprungs der
Tierärztlichen Fakultät der Universität München
Lehrstuhl Prof. Dr. Dr. h.c. L. Kotter

**UNTERSUCHUNGEN ÜBER BLEI- UND CADMIUMGEHALTE IN
NIEREN VON GESCHLACHTETEN KÜHEN AUS OBERBAYERN
UNTER BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG EINER
GEEIGNETEN PROBENENTNAHME**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der tiermedizinischen Doktorwürde
der Tierärztlichen Fakultät der
Ludwig-Maximilians-Universität München

von
Hans Werner Merk
aus
Germering
München 1988

Gedruckt mit Genehmigung der Tierärztlichen Fakultät
der Universität München

Dekan: Prof. Dr. M. Rüsse

Referent: Prof. Dr. Dr.h.c. L. Kotter

Korreferent: Prof. Dr. Dr.habil. F. Graf

Tag der Promotion: 29. Juli 1988



drucken + binden
gmbh
Schellingstraße 23
8000 München 40

Tel. 0 89 / 28 44 45

In Dankbarkeit meinen lieben Eltern

Meine Eltern, ich danke euch von ganzem Herzen für alles, was ihr für mich getan habt. Ich bin so glücklich, dass ich euch als meine Eltern haben darf.

Ich bin so stolz auf euch und auf alles, was ihr erreicht habt. Ich bin so glücklich, dass ich euch als meine Eltern haben darf.

Ich bin so stolz auf euch und auf alles, was ihr erreicht habt. Ich bin so glücklich, dass ich euch als meine Eltern haben darf.

Ich bin so stolz auf euch und auf alles, was ihr erreicht habt. Ich bin so glücklich, dass ich euch als meine Eltern haben darf.

Ich bin so stolz auf euch und auf alles, was ihr erreicht habt. Ich bin so glücklich, dass ich euch als meine Eltern haben darf.

Ich bin so stolz auf euch und auf alles, was ihr erreicht habt. Ich bin so glücklich, dass ich euch als meine Eltern haben darf.

Ich bin so stolz auf euch und auf alles, was ihr erreicht habt. Ich bin so glücklich, dass ich euch als meine Eltern haben darf.

Ich bin so stolz auf euch und auf alles, was ihr erreicht habt. Ich bin so glücklich, dass ich euch als meine Eltern haben darf.

Ich bin so stolz auf euch und auf alles, was ihr erreicht habt. Ich bin so glücklich, dass ich euch als meine Eltern haben darf.

Ich bin so stolz auf euch und auf alles, was ihr erreicht habt. Ich bin so glücklich, dass ich euch als meine Eltern haben darf.

Ich bin so stolz auf euch und auf alles, was ihr erreicht habt. Ich bin so glücklich, dass ich euch als meine Eltern haben darf.

Inhaltsverzeichnis:

	Seite
1 <u>Einleitung</u>	1
2 <u>Schrifttum</u>	2
2.1 Gesamtbelastung des Menschen mit den toxischen Schwermetallen Blei und Cadmium aus der Umwelt	2
2.2 Wirkung von Blei und Cadmium auf den Organismus	9
2.3 Monitoring - ein Ansatz zum Schutz des Verbrauchers vor hohen Schadstoffbe- lastungen	13
2.4 Die Kuhniere als Monitoringobjekt	16
2.4.1 Anreicherung von Blei und Cadmium in der Niere	17
2.4.2 Verteilung von Blei und Cadmium inner- halb der Rinderniere	18
2.5 Bestimmung von Blei und Cadmium in Rindernieren	20
2.5.1 Probenentnahme	20
2.5.2 Probenvorbereitung	22
2.5.3 Analytisches Verfahren	24
2.5.4 Bisherige Untersuchungen von Rindernieren auf Blei und Cadmium	29

3	<u>Eigene Untersuchungen zum Vorkommen</u> <u>von Blei und Cadmium in Nieren von</u> <u>geschlachteten Kühen</u>	33
3.1	Material	33
3.2	Methode	35
3.2.1	Probenvorbereitung	35
3.2.2	Probenmineralisierung	35
3.2.3	Atomabsorptionsspektroskopische Unter- suchungen	37
3.2.3.1	Cadmium	37
3.2.3.2	Blei	40
3.2.4	Qualität der Analysen	41
4	<u>Versuche und Ergebnisse</u>	47
4.1	Einflüsse verschiedener Probenahme- techniken	47
4.1.1	Cadmium	50
4.1.2	Blei	55
4.2	Erhebungen in Oberbayern	60
5	<u>Diskussion</u>	74
6	<u>Zusammenfassung</u>	81
7	<u>Summary</u>	83
8	<u>Literaturverzeichnis</u>	85

Verwendete Abkürzungen:

BGA	Bundesgesundheitsamt
BCR	Community Bureau of Reference
Cd	Cadmium
CV	Relative Standardabweichung
e ⁻	Elektronen
ET-AAS	Elektrothermales Atomabsorptionsspektrometer
F-AAS	Flammenatomabsorptionsspektrometer
FM	Feuchtmasse
NBS	National Bureau of Standards
Pb	Blei
PTFE	Polytetrafluorethylen
SD	Standardabweichung
TM	Trockenmasse
$\bar{x}$	Mittelwert
ZEBS	Zentrale Erfassungs- und Bewertungsstelle für Umweltchemikalien des Bundesgesund- heitsamtes

1 Einleitung

Weltweit wird eine Reduzierung der Schadstoffmenge, die vom Menschen mit der Nahrung aufgenommen wird, angestrebt. Die Schwermetalle Blei und Cadmium, die zu den gefährlichsten Umweltschadstoffen gerechnet werden, reichern sich bei den Säugetieren in den Nieren an (TSALEV 1983). Deshalb wurden im Hinblick auf eine mögliche Gesundheitsgefährdung des Verbrauchers die Nieren von verschiedenen Schlachttierspezies wiederholt auf diese Metalle hin untersucht. Die Gehalte an Blei und Cadmium in den Nieren von Säugetieren spiegeln die Aufnahme dieser Schadstoffe mit der Nahrung wider (UNDERWOOD 1977). Die Nieren von Kühen eignen sich besonders gut als Indikatoren zur Feststellung örtlicher Belastungssituationen. Kühe erhalten vornehmlich wirtschaftseigenes Futter. Die Ergebnisse bisheriger Arbeiten können nur bedingt verglichen werden, da von den Nieren zum Teil unterschiedliche Gewebebereiche untersucht wurden.

In dieser Arbeit soll geprüft werden, welche Probenentnahmetechnik sich für die Ermittlung von repräsentativen Werten von Blei und Cadmium in Kuhnieren für die Praxis am besten eignet. Durch Quantifizierung des Einflusses, den die jeweilige Probenentnahmetechnik auf die Analyseergebnisse ausübt, sollen auch die Resultate bisheriger Untersuchungen vergleichbar gemacht werden. Ferner sollen unter Verwendung der geeignetsten Technik Gehalte an Blei und Cadmium in den Nieren von Schlachtkühen aus dem Untersuchungsraum Oberbayern ermittelt und mit den Ergebnissen bisheriger Untersuchungen verglichen werden.

2 Schrifttum

2.1 Gesamtbelastung des Menschen mit den toxischen Schwermetallen Blei und Cadmium aus der Umwelt

Schwermetalle können nicht abgebaut werden. Jede Emission dieser Stoffe führt zwangsläufig zu ihrer Anreicherung in der Umwelt.

Das Schwermetall Cadmium zählt zu den seltenen Elementen in der Lithosphäre (TSALEV 1983). Es kommt zusammen mit Zink in Erzen vor, wobei das Verhältnis von Cadmium zu Zink zwischen 1:100 und 1:1000 schwankt (TSALEV 1983). Der EXOTOLOGY OF CADMIUM REPORT beziffert die jährlich weltweit anthropogen in die Umwelt ausgestoßene Cadmiummenge auf 7300 Tonnen (COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES 1981). Lediglich 2,2% dieser Menge werden bei der Cadmiumgewinnung und von der cadmiumverarbeitenden Industrie emittiert. Fast 80% der gesamten Cadmiumemissionen werden bei der Zinkherstellung (38,4%), der Kupfererzeugung (21,9%) und der Müllverbrennung (19,2%) in die Umwelt ausgestoßen (COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES 1981). Daneben wird Cadmium bei der Gewinnung und Verarbeitung anderer Metalle, bei der Düngemittelherstellung und bei der Verfeuerung von fossilen Brennstoffen an die Luft abgegeben (TSALEV 1983).

Blei ist in der Umwelt weit verbreitet. Die weltweite Bleiabgabe an die Atmosphäre beträgt 450.000 Tonnen pro Jahr, davon stammen ca. 60% aus der Verbrennung von Treibstoffen, die Alkylblei enthalten, 17% aus der Erzeugung von Metallen (außer Eisen), 11% aus der Eisen- und Stahlproduktion und 3% aus der Verfeuerung von Kohle (TSALEV

1983). Blei wird ferner bei der Müllverbrennung, beim Bergbau und bei der Verfeuerung von Holz emittiert.

Verbindungen von Blei und Cadmium gelangen als kleine Schwebstoffpartikel in die Luft und werden sehr rasch und über größere Strecken transportiert (KLEIN 1983). Deshalb sind auch Regionen weitab von industriellen Standorten von den Auswirkungen dieser Luftverunreinigungen betroffen.

Zur Ermittlung der täglichen alimentären Aufnahme von Blei und Cadmium durch den Menschen wird das Konsumverhalten der Verbraucher durch Einführung von sog. Warenkörben standardisiert. Die Angaben in der Literatur differieren sehr stark; einen Überblick vermittelt Tabelle 1. Die von der Weltgesundheitsorganisation (WHO) als maximal tolerierbar angesehenen täglichen Aufnahmemengen von Blei und Cadmium sind ebenfalls in Tabelle 1 vermerkt (WHO/FAO 1972).



Tabelle 1: Tägliche Aufnahme von Blei und Cadmium aus der Nahrung durch den Menschen in verschiedenen Ländern (in µg/Person)

	Cadmiumaufnahme	Bleiaufnahme
Bundesrepublik		
Deutschland	48 ⁽¹⁾ ; 60-67 ⁽³⁾	150-220 ⁽⁴⁾
Frankreich	20-30 ⁽⁴⁾	
Niederlande	29 ⁽⁴⁾	105 ⁽²⁾
Großbritannien	15-35 ⁽¹⁾ ; 64 ⁽²⁾	320 ⁽²⁾
Rumänien	38-64 ⁽¹⁾	
Tschechoslowakei	60 ⁽¹⁾	
Schweden	16-19 ⁽¹⁾ ; 18 ⁽³⁾	
Japan	40-56 ⁽⁴⁾ * ; 59 ⁽¹⁾ *	239-318 ⁽²⁾
USA	26-31 ⁽⁴⁾ ; 38 ⁽¹⁾	180 ⁽²⁾
Kanada	52 ⁽¹⁾ ; 67 ⁽²⁾	
Australien	30-50 ⁽¹⁾	
Neuseeland	21-27 ⁽¹⁾ ; 60-92 ⁽²⁾	
max. tol. tgl.		
Aufnahme (WHO)	60-70 ⁽⁵⁾	400-500 ⁽⁵⁾

* gültig für nicht verseuchte Gebiete

⁽¹⁾ FISHBEIN 1985

⁽²⁾ UNDERWOOD 1977

⁽³⁾ COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES 1981

⁽⁴⁾ WEIGERT et al. 1984

⁽⁵⁾ WHO/FAO 1972, umgerechnet auf tägliche Aufnahmen

Personen, die beruflich Schwermetallbelastungen ausgesetzt sind, nehmen Blei und Cadmium größtenteils per inhalationem auf (TSALEV 1983). Für die Durchschnittsbevölkerung ist die Nahrung Hauptquelle der Blei- und Cadmiumbelastung (Tabelle 2).

Tabelle 2: Durchschnittliche Aufnahmemengen und Resorptionsquoten bei beruflich nicht exponierten Personen (nach TSALEV 1983); (pro Person)

	Aufnahme der Schwermetalle durch		
	Ingestion		
	Inhalation	Wasser	Nahrung
Blei ($\mu\text{g}/\text{Tag}$)	3-40	10	210
davon werden			
resorbiert ca.	30%	10%	10%
Cadmium ($\mu\text{g}/\text{Tag}$)	<0,5 (3-10) *	2	40
davon werden			
resorbiert ca.	15%	5%	5%

* bei Rauchern

Das BGA hat im ZEBS-Heft 1/84 (Stand: Dez. 1982) die durchschnittlichen Blei- und Cadmiumgehalte von Lebensmitteln in der Bundesrepublik Deutschland zusammengestellt (WEIGERT et al. 1984). Zu den Lebensmitteln mit den höchsten Cadmiumgehalten gehören Schweinenieren ($\bar{x}=0,691$ mg Cd/kg FM), Rindernieren ($\bar{x}=0,619$ mg Cd/kg FM), Wurzel-

gemüse ($\bar{x}=0,245$ mg Cd/kg FM), Kalbsnieren ($\bar{x}=0,128$ mg Cd/kg FM) und Rinderlebern ($\bar{x}=0,123$ mg Cd/kg FM). Die höchsten Bleikonzentrationen konnten in folgenden Nahrungsmitteln gefunden werden: Rindernieren ($\bar{x}=0,635$ mg Pb/kg FM), Fischkonserven ($\bar{x}=0,532$ mg Pb/kg FM), Obstkonserven ($\bar{x}=0,473$ mg Pb/kg FM), Honig ($\bar{x}=0,405$ mg Pb/kg FM). Für die Gesamtbelastung des Menschen mit Umweltschadstoffen aus der Nahrung spielt neben der Konzentration dieser Schadstoffe im Lebensmittel auch die von jedem Lebensmittel verzehrte Menge eine Rolle. Unter Berücksichtigung des durchschnittlichen Verzehrs und des für jedes Lebensmittel festgestellten Schwermetallgehaltes läßt sich der relative Anteil verschiedener Lebensmittelgruppen an der durchschnittlichen Blei- und Cadmiumaufnahme über die Nahrung errechnen (Abb.1 und Abb.2).

Abbildung 1: Anteile verschiedener Lebensmittelgruppen an der Cadmiumaufnahme des Durchschnittsverbrauchers durch die Nahrung in der Bundesrepublik Deutschland (für Männer und Frauen gemittelt; Stand 12/82); [Werte für die einzelnen Lebensmittel: ZEBS-Heft 1/1984]

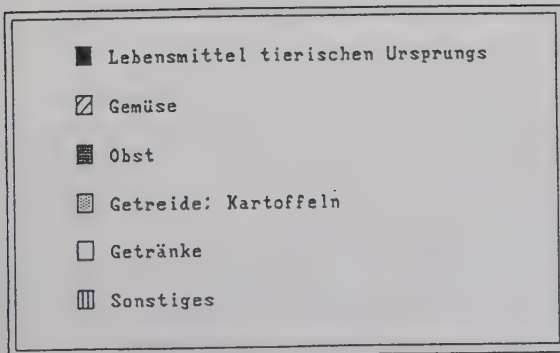
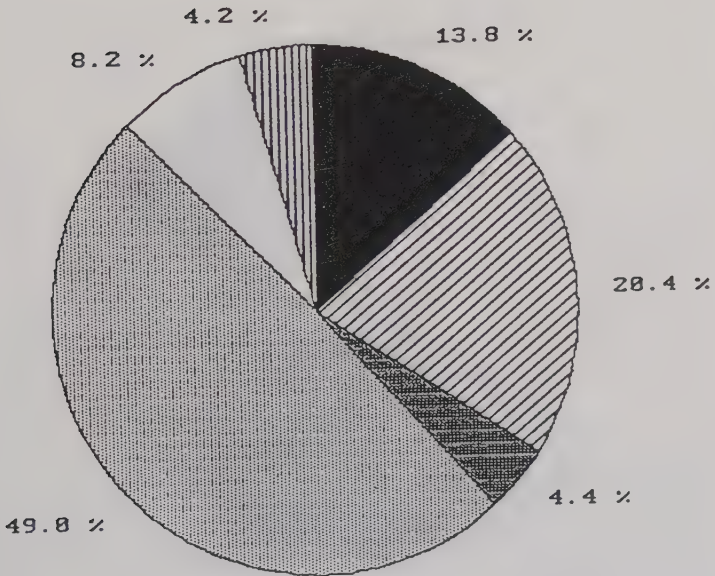
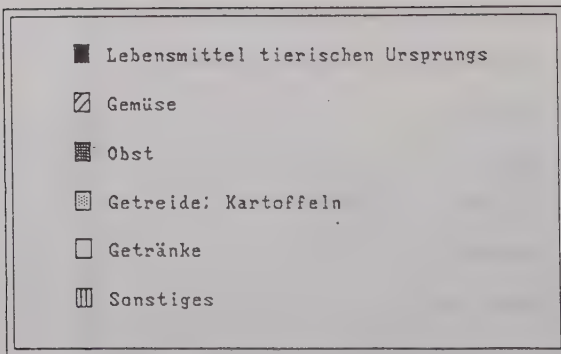
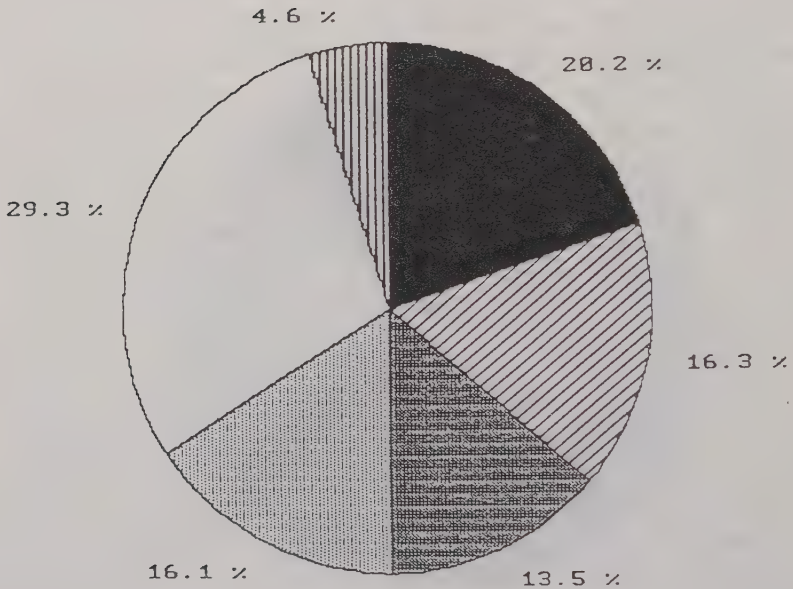


Abbildung 2: Anteile verschiedener Lebensmittelgruppen an der Bleiaufnahme des Durchschnittsverbrauchers über die Nahrung in der Bundesrepublik Deutschland (für Männer und Frauen gemittelt; Stand 12/82); [Werte für die einzelnen Lebensmittel: ZEBS-Heft 1/1984]



2.2 Wirkung von Blei und Cadmium auf den Organismus

Inzwischen ist nachgewiesen worden, daß kleinste Mengen an Blei und Cadmium positiven Einfluß auf Wachstum und Fruchtbarkeit bestimmter Tierarten nehmen. So sind bei Ziegen, die mit einer Cadmiummangeldiät gefüttert worden waren, sowohl Wachstum als auch Fruchtbarkeit im Vergleich zu einer Kontrollgruppe mit Normalfütterung beeinträchtigt gewesen (ANKE et al. 1984). Entsprechende Auswirkungen eines Bleimangels auf Fruchtbarkeit und Wachstum wurden ebenfalls beschrieben (SCHWARZ 1973). Nach einer Definition von MERTZ und CORNATZER (KIEFFER 1984) zählen Blei und Cadmium zu den Elementen, die nützlich und zur Erhaltung der Gesundheit wichtig sind, weil ein meßbarer Mangel dieser Elemente in der Nahrung Wachstum und Leistungsfähigkeit von Mensch, Tier oder Pflanze in reproduzierbarer Weise vermindert (FRIEDEN 1984). Ein Mangel an Blei und Cadmium kann nur künstlich erzeugt werden, da die Gehalte an diesen Elementen in den Futtermitteln den "Bedarf" weit übertreffen.

Der experimentelle Nachweis, daß diese Elemente auch für den Menschen lebensnotwendig sind, ist schwer zu führen; der Begriff "essentiell" sollte deshalb nicht im Zusammenhang mit toxischen Schwermetallen verwendet werden (KIEFFER 1984).

Das Hauptaugenmerk gilt also bei den toxischen Schwermetallen ihrer Schadwirkung. Bei der Beurteilung der schädigenden Wirkung eines Metalls auf einen Organismus ist zwischen akuter und chronischer Toxizität zu unterscheiden. Während akute Metallintoxikationen durch Aufnahme großer Metallmengen oder durch Mobilisierung von Metallen aus körpereigenen Speichern ausgelöst werden, treten chro-

nische Vergiftungen nach wiederholter Aufnahme relativ kleiner Dosen über einen längeren Zeitraum auf. Neben der akuten und der chronischen Toxizität muß bei der Beurteilung der Schadwirkung auch die Fähigkeit einer Umweltnoxe berücksichtigt werden, mutagen, karzinogen und teratogen zu wirken.

Über den Wirkungsmechanismus von Schwermetallen in vivo ist relativ wenig bekannt (GELDMACHER-VON MALLINCKRODT 1984 b). Aus in vitro-Untersuchungen weiß man, daß Blei- und Cadmiumionen mit wichtigen funktionellen Gruppen von Proteinen Komplexbindungen eingehen können. Blei- und Cadmiumionen zeigen eine besondere Affinität zu Sulfhydryl-, Hydroxyl-, Carboxyl-, Phosphatyl-, Cysteiny- und Histidylgruppen (TSALEV 1983). Die Proteine werden durch diese Reaktionen in ihrer Molekularstruktur verändert und können so ihre katalytische Aktivität verlieren. Die Mitochondrien sind die Organellen, die am stärksten von der Schadwirkung der Blei- und Cadmiumionen betroffen werden (GELDMACHER-VON MALLINCKRODT 1984 b). Der teilweise geklärte Mechanismus der Wirkung von Blei und Cadmium im Organismus kann nicht die für jedes Element organspezifische Schadwirkung erklären (Tabelle 3 und 4). Aus toxikologischer Sicht ist die Tatsache besonders bedenklich, daß sich Blei- und Cadmiumverbindungen, die in kleineren Mengen über eine längere Zeit aufgenommen werden, in bestimmten Organen anreichern, Cadmium besonders in Nieren und Leber, Blei besonders im Skelett (TSALEV 1983). Als biologische Halbwertszeiten werden für Blei im Skelett etwa 10 Jahre (EWERS und SCHLIPKÖTER 1984 c), für Cadmium in der Niere 25-40 Jahre und in der Leber 4-19 Jahre angegeben (TSALEV 1983). Diese "Speicherorgane" sind den toxischen Wirkungen der Schwermetalle besonders ausgesetzt. Im übrigen sind kritische Organe bei Vergiftungen

mit Cadmium Lunge und Nieren, bei solchen mit Blei Nervensystem, Knochenmark und Nieren (Tab.3 und Tab.4). Die toxischen Wirkungen verstärken sich, wenn beide Schadstoffe gleichzeitig auf den Organismus einwirken (ROHBOCK 1984).

Tabelle 3: Zusammenstellung der Veränderungen, die beim Menschen bei akuten und chronischen Intoxikationen mit Blei beobachtet wurden

Akute Vergiftung:

Salivation⁽⁴⁾, Vomitus⁽⁴⁾, Darmkoliken⁽¹⁾⁽⁴⁾
akutes Nierenversagen⁽⁴⁾
Encephalopathie⁽¹⁾⁽⁴⁾, epileptiforme Krämpfe⁽¹⁾
psychomotorische Erregungszustände⁽¹⁾

Chronische Vergiftung:

hypochrome Anämie⁽²⁾⁽³⁾
basophile Tüpfelung der Erythrozyten⁽⁴⁾
Proteinurie⁽³⁾, Aminoacidurie⁽²⁾⁽³⁾, Urikosurie⁽³⁾
Glykosurie⁽²⁾, Impotenz, Amenorrhoe⁽⁴⁾
Muskelschmerzen, Muskelschwäche (bes. Extensoren)⁽³⁾⁽⁴⁾
Tremor, Paresen und Paralysen⁽³⁾, Myokarditis⁽³⁾
toxische Hepatitis⁽³⁾, Schwächung des Immunsystems⁽²⁾⁽³⁾
psychomotorische Störungen⁽⁴⁾
Asthenie, Somnolenz, Anorexie⁽³⁾⁽⁴⁾, Obstipation⁽³⁾⁽⁴⁾

(1) FORTH et al. 1980

(2) UNDERWOOD 1977

(3) TSALEV 1983

(4) EWERS und SCHLIPKÖTER 1984 c

Tabelle 4: Zusammenstellung der Veränderungen, die beim Menschen bei akuten und chronischen Intoxikationen mit Cadmium beobachtet wurden

Akute Vergiftung:

Tox. Lungenödem⁽¹⁾⁽⁵⁾, Kurzatmigkeit⁽⁴⁾
Asthenie, Fieber, Übelkeit, Kopfschmerzen⁽⁴⁾
Brechdurchfälle⁽⁴⁾
Schockartige Zustände⁽⁴⁾

Chronische Vergiftung:

Lungenemphysem⁽³⁾⁽⁵⁾, Lungenfibrose⁽³⁾
Osteomalazie⁽³⁾, Osteoporose⁽³⁾⁽⁵⁾, Spontanfrakturen⁽³⁾
Proteinurie⁽¹⁾⁽³⁾, Glucosurie⁽³⁾, Aminoacidurie⁽³⁾
Calciurie⁽³⁾, Phosphaturie⁽³⁾
Anämie⁽²⁾⁽³⁾, Leukozytose⁽³⁾, Lymphozytose⁽³⁾
Neutrophilie⁽²⁾
Anstieg von Kreatinin, Harnstoff und Harnsäure (Serum)⁽³⁾
Splenomegalie⁽²⁾, Leberzirrhose⁽⁵⁾
Kardiomegalie⁽²⁾, Endothelschädigung⁽³⁾⁽⁵⁾, Hypertonie⁽⁵⁾
Hodenatrophie⁽¹⁾⁽³⁾⁽⁵⁾
Zahnverfärbungen, Karies⁽³⁾
Wachstumsverzögerung⁽²⁾
Schwächung der Immunabwehr⁽⁵⁾
Asthenie⁽¹⁾⁽³⁾, Anosmie⁽¹⁾⁽³⁾

(1) FORTH et al. 1980

(2) UNDERWOOD 1977

(3) TSALEV 1983

(4) STOEPLER 1984

(5) LÖFFLER und KRUSE 1985

Zur Bestimmung von Mutagenität, Teratogenität und Karzinogenität einer bestimmten Substanz stehen in vitro-Versuche, Tierexperimente und epidemiologische Studien zur Verfügung. Cadmiumverbindungen reagieren mit der DNA und lösen beim Menschen Chromosomen- und Genommutationen aus (GEBHART 1984). Die genotoxische Wirkung von Bleiverbindungen ist bisher nicht sicher nachgewiesen (EWERS und SCHLIPKÖTER 1984 c). Die karzinogene Wirkung von CdO ist aus epidemiologischen Studien, die anderer Cadmiumverbindungen aus Tierversuchen bekannt (KAZANTZIS 1985). Bleiarsenat und Bleichromat sind krebserregend, Bleiacetat und Bleiphosphat rufen bei Nagern in hohen Dosen Nierentumoren hervor (EWERS und SCHLIPKÖTER 1984 c). Sowohl Cadmium als auch Blei wirken bei Versuchstieren teratogen (GEBHART 1984).

2.3 Monitoring - ein Ansatz zum Schutz des Verbrauchers vor hohen Schadstoffbelastungen

Langfristig gesehen kann die Belastung des Menschen durch Rückstände aus Lebensmitteln wirkungsvoll nur durch geeignete Umweltschutzmaßnahmen verringert werden. Beispielhaft ist die Einführung bleifreier Kraftfahrzeugtreibstoffe zu nennen.

Die Wirksamkeit von Maßnahmen zur Schadstoffreduzierung in der Umwelt läßt sich u.a. mit Hilfe von Monitoringuntersuchungen feststellen. Definitionsgemäß handelt es sich bei Monitoringuntersuchungen um ein System von sich wiederholenden Beobachtungen, Messungen und Auswertungen, die zum Erreichen festgelegter Ziele mit Hilfe zufällig ausgewählter Proben durchgeführt werden, die repräsentativ für das einzelne Lebensmittel oder für die Ernährung des Landes

oder einer Region als Ganzes sind (KALLISCHNIG und LEGEMANN 1982).

Zur Erfassung des zeitlichen Verlaufs der Schadstoffbelastung und regionaler Unterschiede müssen die einzelnen Erhebungen untereinander vergleichbar sein. Diese Forderung kann nur erfüllt werden, wenn repräsentative Proben entnommen werden und die Qualität der durchgeführten Analysen durch geeignete Kontrollen gewährleistet ist. Die Kenntnis regionaler Belastungsunterschiede erlaubt es den untersuchenden Stellen, vermehrt Proben aus höher belasteten Gebieten zu ziehen (HOLM 1983). Auf diese Weise kann die Lebensmittelüberwachung effektiver gestaltet werden.

Die Ergebnisse von Monitoringuntersuchungen dienen zur Festlegung von immissionsbezogenen Umweltstandards; sie werden definiert als "...Normen staatlicher und nicht-staatlicher Organe und Institutionen zur Beseitigung oder Verminderung von Umweltrisiken und -gefahren, insoweit diese durch menschliche Aktivitäten hervorgerufen werden" (EWERS 1984). Zu den immissionsbezogenen Umweltstandards werden die maximal zulässigen Schadstoffkonzentrationen in der Luft, im Wasser und in den Lebensmitteln gerechnet. Immissionsbezogene Umweltstandards stellen eine wichtige Konkretisierung des Vorsorgeprinzips dar. So lassen sich die Gefahren für Mensch und Umwelt vorausschauend erkennen und so kann ihnen auch begegnet werden (EWERS 1984). Bei der Festlegung von Umweltstandards ist auch deren Einhaltbarkeit bei durchschnittlichen Produktionsbedingungen zu berücksichtigen (FORSCHNER und WOLF 1979).

Die Zentrale Erfassungs- und Bewertungsstelle für Umweltchemikalien des Bundesgesundheitsamtes (ZEBS) erstellt in der Bundesrepublik Deutschland solche Normen für Lebens-

mittel (Tab. 5). Auf diese "Richtwerte"* der ZEBS können sich Gesetze und Verordnungen beziehen. Seit dem Erlaß der Verordnung über die hygienischen Anforderungen und amtlichen Untersuchungen beim Verkehr mit Fleisch vom 30.10.1986 gilt Fleisch nicht mehr als gesundheitlich unbedenklich, wenn die Rückstände der Schwermetalle Blei und Cadmium den doppelten "Richtwert'86 ZEBS" des Bundesgesundheitsamtes überschreiten (FlHV, Anl.6, Nr.2).

Tabelle 5: "Richtwerte'86" für Blei und Cadmium in Fleisch und Fleischwaren (N. N. 1986 b)

	Blei (mg/kg FM)	Cadmium (mg/kg FM)
Rindfleisch	0,25	0,1
Kalbfleisch	0,25	0,1
Schweinefleisch	0,25	0,1
Hackfleisch	0,25	0,1
Hühnerfleisch	0,25	0,1
Rinderleber	0,8	0,5
Kalbsleber	0,8	0,5
Schweineleber	0,8	0,5
Rinderniere	0,8	1,0
Kalbsniere	0,8	0,5
Schweineniere	0,8	1,0
Fleischwaren	0,25	0,1

* Der Ausdruck "Richtwert" ist in diesem Zusammenhang nicht passend, weil er als Sollwert verstanden werden kann.

Es liegt auf der Hand, daß sich die überwachenden Behörden aus ökonomischen Gründen auf stichprobenweise Untersuchungen von Schlachttierkörpern beschränken müssen. Allein aus diesen Stichprobenergebnissen können sich aber schon wertvolle Erkenntnisse über die jeweilige Belastungssituation mit Schwermetallen bei Schlachttieren ergeben.

2.4 Die Kuhnieren als Monitoringobjekt

Folgende Gründe sprechen für die Verwendung von Kuhnieren bei den Erhebungen:

- 1.) Rindernieren gehören zu den Lebensmitteln mit den höchsten Gehalten an Blei und Cadmium (siehe 2.1). Zum Schutze des Verbrauchers ist eine laufende Überwachung potentiell stark kontaminierter Lebensmittel notwendig.
- 2.) Die weitaus größten Blei- und Cadmiummengen nehmen Rinder mit dem Futter auf (GRÜNDER 1983). Die Gehalte an Blei und Cadmium in den Nieren von Säugetieren spiegeln die Aufnahme dieser Schadstoffe mit dem Futter wider (UNDERWOOD 1977; KLEIMINGER und HOLM 1985).
- 3.) Wirtschaftseigene Grund- und Kraftfuttermittel finden besonders bei der Fütterung von Milchkühen Verwendung. Diese Futtermittel und damit auch die darin enthaltenen Schwermetalle stammen überwiegend aus einer definierten Region. Rückschlüsse auf die Schwermetallbelastung von landwirtschaftlichen Produktionsflächen sind deshalb erlaubt.

- 4.) Die Beschaffung von Untersuchungsmaterial (Nieren) kann an Schlachthöfen relativ einfach erfolgen. Alter und Herkunft sind bei Schlachttieren ziemlich exakt zu ermitteln.
- 5.) Für Untersuchungen von Nieren ist zertifiziertes Referenzmaterial erhältlich, das laborinterne Qualitätskontrollen der Analysen erlaubt.

2.4.1 Anreicherung von Blei und Cadmium in der Niere

Enteral und pulmonal resorbierte Bleiverbindungen werden zu 90% an die Erythrozyten im Blut gebunden. Zwischen dem im Blut befindlichen Blei und den Bleiverbindungen, die in den gut durchbluteten Geweben Herz, Lunge, Leber und Nieren gespeichert sind, besteht eine hohe Austauschrate. Diese Organe stellen das sogenannte rapid exchange compartment dar (TSALEV 1983).

Aus Versuchen mit Ratten weiß man, daß resorbierte Cadmiumverbindungen mit dem Blut zuerst in die Leber transportiert werden und dort die Bildung von Metallothioneinen induzieren (DRASCH 1983). Metallothioneine sind nichtenzymatische Proteine, die wichtige Funktionen bei Transport, Ablagerung und Entgiftung von zweiwertigen Metallionen übernehmen. Die Cadmium-Metallothionein-Komplexe werden aus der Leber in die Niere transportiert und dort gespeichert (GELDMACHER-VON MALLINCKRODT 1984 a).

"Eine Speicherung von Metallen oder Metallverbindungen in Organen und Geweben tritt stets dann ein, wenn die pro Zeiteinheit aufgenommene Menge größer als die ausgeschiedene ist" (EWERS und SCHLIPKÖTER 1984 a). Stark verein-

facht läßt sich die Stoffmenge, die in einem Organ bei konstanter, kontinuierlicher Exposition gespeichert wird, folgendermaßen berechnen (EWERS und SCHLIPKÖTER 1984 a):

$$A = a / b \cdot (1 - e^{-bt})$$

A = akkumulierte Dosis
a = tgl. vom Organ aufgenommene Menge
b = Eliminationskonstante
t = Expositionszeit
e = 2,71828...

Nach Untersuchungen von KREUZER und ROSOPULO (1981) kommt es bei der Kuh bis zum 12. Lebensjahr zu einem Anstieg der Cadmiumkonzentrationen in den Nieren. Die Bleigehalte in den Nieren steigen bis zu einem Lebensalter von ca. 1,5 Jahren an. Ab diesem Zeitpunkt stellt sich im Regelfall ein Gleichgewicht zwischen Bleiaufnahme und -ausscheidung ein (KREUZER und ROSOPULO 1981).

2.4.2 Verteilung von Blei und Cadmium innerhalb der Rinderniere

Die gefurchten, mehrwarzigen Nieren des Rindes bestehen aus einer äußeren Rinden- und einer inneren Markzone, die schon makroskopisch erkennbar sind. Das Nierenmark unterteilt sich in eine äußere Markzone (Zona intermedia) und eine innere Markzone (Zona basalis).

HOLLATZ ermittelte 1922 volumetrisch, daß sich die Volumina und damit bei gleicher Dichte die Massen von Rinde und Mark in der Rinderniere wie 3:1 verhalten; demnach entfallen 75% der Nierenmasse auf die Rinde, 21% auf die Zona intermedia und 4% auf die Zona basalis. Nach SPERBER

(1942) beträgt der Anteil der Rinde an der Nierenmasse beim Rind 81%, der der äußeren Markzone 16% und der der inneren Markzone 3%.

In den Nieren von Säugetieren sind Blei und Cadmium nicht homogen verteilt. Die höchsten Schwermetallkonzentrationen werden in der Rinde, die niedrigsten in der Zona basalis gemessen. Beim Menschen ist die Cadmiumkonzentration in der Nierenrinde doppelt so hoch wie im Mark (ELINDER 1985 b); die Bleikonzentration in der Nierenrinde ist doppelt so hoch wie die im Gesamtorgan (TSALEV 1983). An drei Kälbernieren untersuchten LÜCKER et al. (1987 a) die Schwermetallverteilung in den einzelnen Nierenkompartimenten. Die Cadmiumkonzentrationen in Nierenrinde, Zona intermedia und Zona basalis verhalten sich zueinander wie 5,3:2,1:1,0. Für Blei betragen die entsprechenden Verhältnisse 8,5:3,0:1,0. LÜCKER et al. (1987 a) erklären die hohen Schwermetallgehalte der Rindenzone mit der hohen biochemischen Aktivität der dort vorhandenen tubulären und glomerulären Zellen.

Die Verteilung von Blei und Cadmium in fünf gefriergetrockneten Nierenrinden, die von unterschiedlich alten Kühen aus verschiedenen Regionen stammten, wurde von KLEIN et al. (1987) untersucht. Beide Elemente können in der Nierenrinde als homogen verteilt gelten, da die Variationskoeffizienten der Werte von Rindenproben derselben Niere etwa gleich groß waren wie diejenigen in homogenisiertem Referenzmaterial.

2.5 Bestimmung von Blei und Cadmium in Rindernieren

2.5.1 Probenentnahme

Zur Untersuchung von Rindernieren auf ihren Gehalt an Blei und Cadmium werden unterschiedliche Probenentnahmetechniken eingesetzt. Unter einer Probenentnahme versteht man die "...Abtrennung einer repräsentativen Teilmenge vom Meßgut, die dann einer Analyse zugeführt wird" (HENSCHLER 1985).

Die vom BGA festgesetzten "Richtwerte" für Schwermetalle in und auf Nahrungsmitteln können nur dann zur Beurteilung einer gesundheitlichen Bedenklichkeit herangezogen werden, wenn das Lebensmittel in seiner Angebotsform untersucht wird (N. N. 1986 b). Rindernieren werden dem Verbraucher i.d.R. als ganzes Organ angeboten. Deshalb muß eine Probe, die für eine Schwermetalluntersuchung verwendet werden soll, für die gesamte Niere repräsentative Ergebnisse liefern.

Üblicherweise wird ungleichmäßiges Material homogenisiert (STOEPLER und NÜRNBERG 1984). Eine Homogenisierung des ganzen Organs ermöglicht zwar die Entnahme einer repräsentativen Probe aus dem Homogenat, ist aber wegen der Größe mit technischen Schwierigkeiten verbunden.

Bei der Homogenisierung darf keine Kontamination erfolgen. Laborgefäße aus Polytetrafluorethylen, Quarz oder Glaskohlenstoff, mit Einschränkungen auch aus Polyethylen, sowie Pinzetten aus Teflon und Messer aus Titan erfüllen diese Forderung (ELINDER 1985 a; TSCHÖPPEL et al. 1980; TSALEV 1983).

Alternativ zur Homogenisierung einer ganzen Niere werden vielfach große Organanteile (100 - 200 Gramm) aus der Niere entnommen. So verwenden KREUZER et al. (1975) 100 bis 200 Gramm schwere Proben aus den apikalen Teilen der Nieren für ihre Analysen und bezeichnen diese Organanteile als "Nierenpole". Die Entnahme der Proben immer an der gleichen Stelle der Organe und die große Einwaage sollen die Reproduzierbarkeit der Analysenergebnisse gewährleisten.

Material aus der Nierenrinde eignet sich für die Ermittlung des Blei- und Cadmiumgehaltes einer Niere besonders gut. Die hohe Konzentration (LÜCKER et al. 1987 a) und die gleichmäßige Verteilung beider Metalle (KLEIN et al. 1987) in der Nierenrinde werden als Argumente für diese Probenentnahmetechnik angeführt. Untersuchungen dieser Art werden aber bisher nicht mit dem Ziel durchgeführt, lebensmittelhygienisch relevante Aussagen über die Schwermetallbelastung von Rindernieren zu treffen, sondern dienen der Ermittlung von Belastungsunterschieden in verschiedenen Gebieten.

Ergebnisse von Untersuchungen, bei denen die Probenentnahme aus den Nieren von Kühen auf sehr unterschiedliche Art und Weise erfolgte, können nicht direkt miteinander verglichen werden. Durch Ermittlung der Beziehung zwischen der Art der Probenentnahme und dem endgültigen Analysenergebnis könnten aber die Ergebnisse diverser Studien rechnerisch doch vergleichbar gemacht werden. In Zukunft müßte jedoch ein einheitliches, praxisgeeignetes und repräsentatives Probenentnahmeverfahren angewendet werden.

2.5.2 Probenvorbereitung

Die Vorbereitung einer biologischen Festprobe zur Analyse umfaßt, abhängig vom jeweils verwendeten analytischen Verfahren, mehrere Schritte.

Die Definition des Bezugssystems ist für die Richtigkeit einer Analyse von großer Bedeutung (STOEPLER und NÜRNBERG 1984). Problematisch ist das Frischgewicht als Bezugssystem (STOEPLER und NÜRNBERG 1984). Die Trockenmasse einer Probe stellt dagegen ein definiertes Bezugssystem dar. Es wird die Gefriertrocknung der Proben empfohlen (STOEPLER und NÜRNBERG 1984; TSALEV 1984).

Bei der Festkörperatomabsorptionsspektroskopie und bei der mit induktiver Plasmaanregung gekoppelten Atomemissionsspektroskopie ist eine unmittelbare Analyse der homogenisierten Probe möglich (STOEPLER und NÜRNBERG 1984). Auch bei der Neutronenaktivierungsanalyse kann die homogenisierte Probe direkt in einem Reaktor oder Teilchenbeschleuniger bestrahlt werden. Für viele andere analytische Verfahren ist aber ein Aufschluß mit oxidativer Zerstörung der organischen Matrixbestandteile notwendig. Ein vollständig mineralisierter Aufschluß ist bei Anwendung von Voltametrie und Isotopenverdünnungsmassenspektroskopie immer Voraussetzung. Für die meisten atomabsorptionsspektroskopischen Verfahren ist die Überführung der zu bestimmten Spurenelemente in eine wäßrige Lösung erforderlich. Einen Überblick über die Vor- und Nachteile der gebräuchlichsten Aufschlußmethoden vermittelt Tabelle 6.

Tabelle 6: Übersicht über die wichtigsten Aufschlußmethoden für die Spuren- und Ultraspurenanalyse in biologischen Materialien (nach STOEPLER und NÜRNBERG 1984)

Methode	Kontaminationsrisiko	Vollständiger Aufschluß	Proben durchsatz	Anmerkungen
Trockenveraschung bei hohen Temperaturen	hoch	ja	hoch	Im allgemeinen nicht geeignet für geringe Konzentrationen und hohe Präzision
Tieftemperaturveraschung im Sauerstoffplasma	gering	ja	mittel	Aufschlußdauer für komplette Veraschung unter Umständen lange
Verbrennung im Sauerstoff	gering	meist	gering	Nicht für Routineuntersuchungen geeignet, da nur Einzelproben aufgeschlossen werden können
Naßveraschung, offene Systeme, Glas oder Quarz	gering	ja	sehr hoch	Sehr verschiedene Aufschlußmischungen; auch Rückfluß möglich
Naßveraschung, geschlossene Systeme, Teflon (Druckaufschluß)	sehr gering	nein	hoch	Meist HNO_3 ; Temperatur < 160°C
Naßveraschung, geschlossenes System, Quarz (Druckaufschluß)	sehr gering	ja	hoch	Aufschluß bei höheren Temperaturen möglich

Eine Anreicherung des Analyten mit gleichzeitiger Abtrennung störender Matrixbestandteile kann durch Extraktion mit Chelatbildnern oder Ionenaustauschern erfolgen.

2.5.3 Analytisches Verfahren

Die Bestimmung von Blei und Cadmium ist mit verschiedenen analytischen Verfahren möglich (STOEPLER und NÜRNBERG 1984). Einen Überblick über charakteristische Eigenschaften und die Einsatzmöglichkeiten der wichtigsten Meßverfahren gibt Tabelle 7 (S. 25 ff.).

Die Schwermetalle Blei und Cadmium werden in biologischen Matrices am häufigsten atomabsorptionsspektroskopisch bestimmt (ROSOPULO et al. 1984). Für den Einsatz der Atomabsorptionsspektroskopie in der Schwermetallanalytik spricht die hohe Nachweisstärke dieses Verfahrens, die Möglichkeit des großen Probendurchsatzes und die günstige Kosten-Nutzen-Relation. Dieses Meßverfahren nützt die Eigenschaft der Atome aus, in ihrem Grundzustand - durch definierte Übergänge der Valenzelektronen - Strahlung charakteristischer Wellenlänge zu emittieren und zu absorbieren (STOEPLER und NÜRNBERG 1984). Freie Atome, die sich im Strahlengang einer elementspezifischen Lichtquelle befinden, absorbieren einen Teil dieses Lichts. Die Abschwächung des Lichtstrahls ist direkt proportional der Anzahl dieser Atome. Mathematisch beschreibt das Lambert-Beersche Gesetz diese Zusammenhänge:

$$E = \log \frac{I_0}{I} = k \cdot c \cdot d$$

E	= Extinktion
I ₀	= Intensität des eingestrahltten Lichts
I	= Intensität des abgeschwächten Lichts
k	= stoffspezifischer Faktor
d	= Schichtdicke
c	= Konzentration der Atome im Lichtstrahl

Tabelle 7: Zusammenstellung der wichtigsten analytischen Verfahren zur Bestimmung von Blei- und Cadmiumspuren in biologischem Material
(nach STOEPPLE und NÜRNBERG 1984 ; ELINDER 1985 a)

Methode	Chemisch-physikalisches Prinzip	Bemerkungen	Einsatz
Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)	Absorption von Strahlung durch freie Atome, die sich im Strahlengang einer Lichtquelle befinden. Atomisierung erfolgt thermisch: a) in einer Flamme (Flammen-AAS) b) in einer Graphitküvette (ET-AAS)	Einelementverfahren; je nach System Direktbringung von Festproben oder Mineralisierung und Überführung in eine wäßrige Lösung; hohe Empfindlichkeit der ET-AAS;	Referenzverfahren, Monitoring-untersuchungen, Routinebestimmungen
Atomemissions-spektroskopie (AES)	Angeregte Atome senden Strahlung mit charakteristischer Wellenlänge aus; Anregung der Atome durch Funken, Lichtbogen, Flammen und Plasmen (ICP-AES)	Multielementverfahren; lineare Eichbeziehungen über mehrere Größenordnungen; größere Nachweisstärke als Flammen - AAS	Übersichtsanalysen in biolog. Material mit höherem Metallgehalt

Fortsetzung von Tabelle 7:

Methode	Chemisch-physikalisches Prinzip	Bemerkungen	Einsatz
Atomfluoreszenzspektroskopie	Atome, die Licht absorbieren, emittieren Fluoreszenzstrahlung	Weiter Linearitätsbereich; geringe Nachweisstärke	Überblicksuntersuchungen
Voltametrie	Elektrochemische Methode; Strom-Spannungs-Beziehungen entstehen bei der Oxidation und der Reduktion der zu untersuchenden Substanz an der Phasengrenze zwischen Elektrode und Lösung	Oligoelementverfahren; vollständige Mineralisierung der Probe notwendig; besonders nachweisstark;	Analytische Qualitätskontrolle; Routineanalytik
Aktivierungsanalyse	Erzeugung von radioaktiven Metallisotopen durch Bestrahlung der Probe mit Neutronen, Protonen, Heliumkernen und Photonen; Radioisotope werden über Halbwertszeit und Energie der freigesetzten Strahlung nachgewiesen	Multielementverfahren; erfordert Reaktoren oder Teilchenbeschleuniger; geringes Kontaminationsrisiko	Zertifizierung von Standardreferenzmaterialien

Fortsetzung von Tabelle 7:

Methode	Chemisch-physikalisches Prinzip	Bemerkungen	Einsatz
Bestrahlung mit Röntgenstrahlen	Röntgenstrahlen schlagen e^- aus inneren Atomschalen heraus; die freigewordenen Plätze werden mit e^- aus äußeren Schalen ersetzt; elektromagnetische Strahlung entsteht	Multiementanalysen; ohne Anreicherung für Schwermetallanalysen in biologischem Material nicht empfindlich genug	Untersuchung sehr kleiner Proben möglich
Massenspektroskopie	Auftrennung gasförmiger Ionen durch Energie-Massenfokussierung in starken Magnetfeldern	Multiementanalyse; Isotopenverdünnungsspektroskopie sehr arbeitsaufwendig	Referenzmethode; kein Routineeinsatz
Spektralanalyse (Photometrie, Kolorimetrie)	Optische Spektroskopie von Molekülen; die zu bestimmende Substanz, wird in eine Verbindung überführt, die Licht absorbiert	Selektive Abtrennung störender Ionen durch Ionenaustausch o. Che-latbildung und Flüssigextraktion notwendig	Routineeinsatz in klinischer Chemie und Biochemie

Im Regelfall werden die freien Atome durch thermische Atomisierung der Probe erzeugt. Durch Einspritzung flüssiger Proben in eine Flamme kann das gesuchte Element atomisiert werden. Allerdings werden bei diesem Flammen-AAS nur etwa 10% der Analytlösung effektiv verdampft (STOEPLER und NÜRNBERG 1984).

Die Atomabsorptionsspektroskopie mit elektrothermaler Atomisierung (ET-AAS) der Probe in einer Küvette aus Graphit verbessert die Nachweisstärke. Ursachen sind weitgehende Atomisierung der Probe, hohe lokale Atomkonzentration und lange Verweildauer der Atome im Strahlengang der Lichtquelle (STOEPLER und NÜRNBERG 1984). Eine weitere Empfindlichkeitssteigerung wird mit kleinen Plattformen aus Graphit (L'vov-Plattformen) in der Graphitküvette erzielt. Auf diese Plattformen werden die Proben aufgegeben. Beim Atomisierungsschritt lassen sich konstantere thermische Bedingungen als nur mit Graphitrohr erreichen (ALLAIN und MAURAS 1984). Unspezifische Lichtverluste können durch eine Untergrundkompensation (z.B. mit einer Deuteriumlampe) ausgeglichen werden. Eine besonders leistungsstarke Untergrundkompensation wird mittels Zeeman-Technik erzielt. Dieses Verfahren ermöglicht die direkte Analyse von Festproben auf der Graphitplattform ohne vorhergehenden Aufschluß. Allerdings lassen sich damit nur sehr kleine Probenmengen analysieren. Eine homogene Verteilung des Analyten in biologischem Material ist bei dieser AAS-Technik für repräsentative Ergebnisse Voraussetzung.

2.5.4 Bisherige Untersuchungen von Rindernieren auf Blei und Cadmium

Eine Zusammenstellung der Parameter und Ergebnisse neuerer Untersuchungen, die sich mit den Blei- und Cadmiumgehalten in Nieren von Milchkühen befaßt haben, gibt Tabelle 8 (S. 30). In dieser Übersicht sind der Zeitraum der Untersuchung, das jeweilige Untersuchungsgebiet, die verwendete Probenentnahmemethode, die Probenvorbereitung und das angewendete analytische Verfahren aufgeführt. Die angegebenen Cadmium- und Bleikonzentrationen sind Mittelwerte bezogen auf das "Frischgewicht". Ergebnisse von Schwermetallanalysen, die vor mehr als zehn Jahren durchgeführt wurden, sind bei KREUZER et al. (1978), HOLM (1976), DOYLE und SPAULDING (1978) zu finden. Dabei ist zu berücksichtigen, daß nach STOEPLER und NÖRNBERG (1984) bis Mitte der 70er Jahre auch objektiv falsche Werte in die Literatur gelangt sind.

Tabelle 8: Parameter und Ergebnisse neuerer Untersuchungen über Blei- und Cadmiumgehalte in Nieren von Schlachtkühen

Gebiet	Zeitraum	Art der Probe	Proben- vorbereitung	Nachweis- verfahren	Cd (mg/kg FG)	Pb (mg/kg FG)	Quelle
Hessen	1984-87	*	offener Aufschluß	ET-AAS	0,40 ±0,22	0,22 ±0,13	STELZ (1987)
Nieder- lande	1980-85	200 g Probe	Trockenver- aschung	*	0,522 ±0,573	0,40 ±0,20	VOS et al. (1987)
USA	1973-80	2 g Probe	offener Aufschluß	ET-AAS	1,77		FITZGERALD et al. (1985)
Canada	1979-82	100 g Probe	offener Aufschluß	ET-AAS	0,50 ±0,70		KORSRUD et al. (1985)
Finnland	1981	Nieren- rinde	Trocken- veraschung	ET-AAS	0,53		SALMI u. HIRN (1984)

* ohne Angabe

Fortsetzung von Tabelle 8:

Gebiet	Zeitraum	Art der Probe	Proben- vorbereitung	Nachweis- verfahren	Cd (mg/kg FG)	Pb (mg/kg FG)	Quelle
Austra- lien	*	Nieren- rinde	offener Aufschluß	AAS	0,37 +0,52	0,04 +0,08	KRAMER (1983)
West- schweiz	1981	ganze Nieren	offener Aufschluß	AAS	0,25	0,20	TROTTMANN BLUMENTHAL (1982)
Austra- lien	*	500 g Niere	offener Aufschluß	F-AAS	0,43 +1,07	0,22 +0,29	FLANJAK u. LEE (1979)
Region Olden- burg	1978-79	100 g Homo- genat	Druck- aufschluß	ET-AAS	1,08 (A) +1,3 1,34 (B) +1,14	0,06 (A) +0,08 0,25 (B) +0,23	AGTHE u. DICKEL (1980)

* ohne Angabe

Fortsetzung von Tabelle 8:

Gebiet	Zeitraum	Art der Probe	Proben- vorbereitung	Nachweis- verfahren	Cd (mg/kg FG)	Pb (mg/kg FG)	Quelle
Allgäu	1972-74	"Nieren- pole"	offener Aufschluß	ET-AAS	0,35 +0,24	0,31 +0,26	KREUZER et al. (1978)
Region Braun- schweig	1974-75	100 g Homo- genat	offener Aufschluß	AAS	1,26 +1,34	0,39 +0,21	HOLM (1976)
USA Texas	*	Nieren- rinden	offener Aufschluß	ET-AAS	1,5		WRIGHT et al. (1977)
Bundes- republik	*	200 g Niere	offener Aufschluß	*	ländl. Region: 1,87 Industriegebiet: 1,42	0,36 0,57	FORSCHNER u. WOLF (1979)

* ohne Angabe

3 Eigene Untersuchungen zum Vorkommen von Blei und Cadmium in Nieren von geschlachteten Kühen

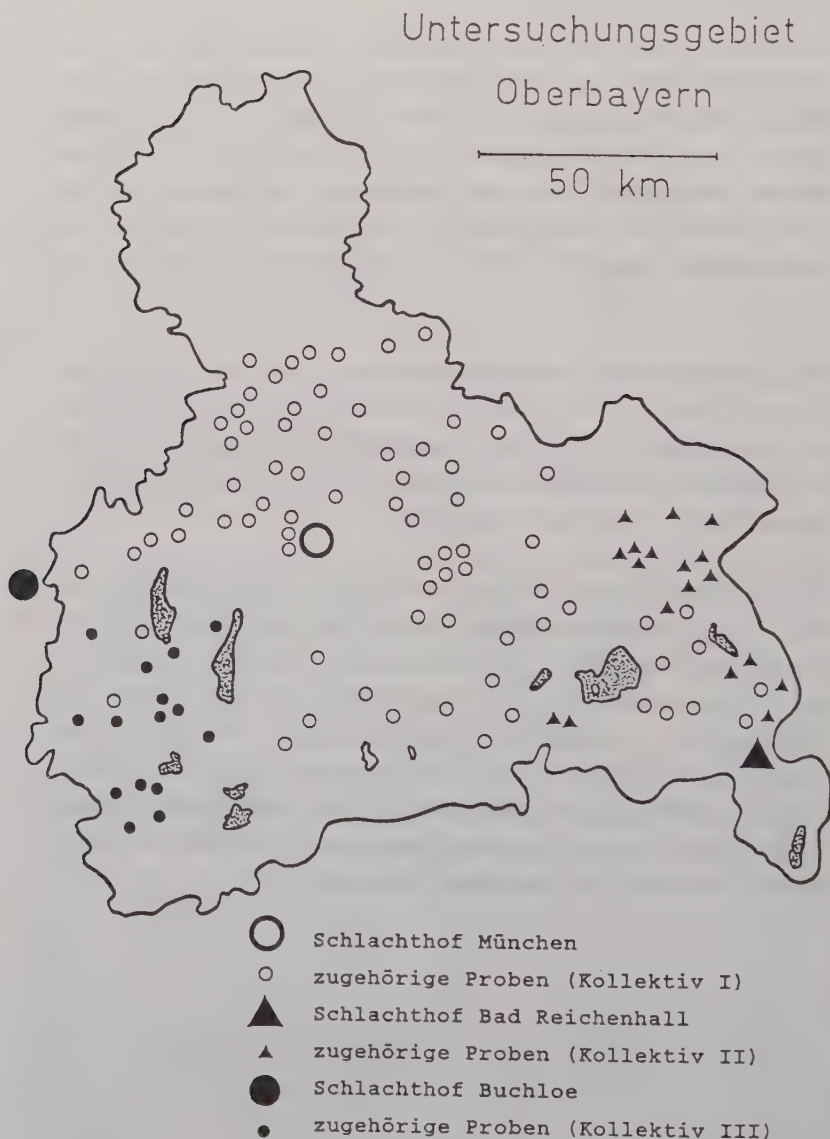
3.1 Material

Untersucht wurden Nieren von Kühen, die in der Zeit vom 13.11.1984 bis zum 18.12.1984 in den Schlachthöfen München, Bad Reichenhall und Buchloe geschlachtet worden waren. Alle Tiere stammten aus Oberbayern. Die Nieren wurden unmittelbar nach der Schlachtung entnommen, in kontaminationsarme, farblose Polyethylenbeutel verpackt und unverzüglich gekühlt. Bis zur Analyse wurden die Nieren bei -25 °C gelagert.

Die Herkunft der Schlachtkühe konnte durch eine Rückverfolgung der Daten bis zu den Landwirten ermittelt werden. In Abbildung 2 (S. 34) sind die Herkunftsorte der Kühe dargestellt. Die Schlachthöfe und die dazugehörenden Probenkollektive sind gekennzeichnet.

Genaue Altersangaben ließen sich für 92 Schlachtkühe erheben. Die Altersbestimmung stützt sich auf Unterlagen des Landeskuratoriums für Viehveredelung, soweit die Betriebe der Milchleistungskontrolle angeschlossen waren, sowie auf Angaben der Landwirte. Außerdem wurden die Zähne der Tiere zur Altersbestimmung herangezogen (HABERMEHL 1975). Das durchschnittliche Schlachtagalter der Kühe betrug sieben Jahre. Die Rinder gehörten überwiegend den Rassen Deutsches Fleckvieh und Deutsches Braunvieh an.

Abbildung 2: Herkunftsorte der Kühe im Untersuchungsgebiet Oberbayern. Die Schlachthöfe, an denen die Proben gezogen wurden und die dazugehörigen Kollektive sind gekennzeichnet.



3.2 Methode

3.2.1 Probenvorbereitung

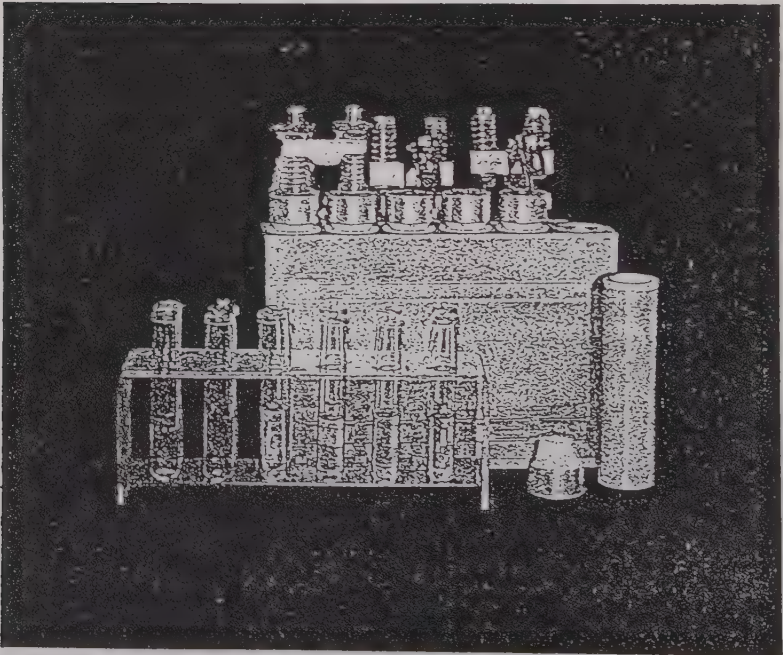
Für die Probenvorbereitung wurden die Nieren aufgetaut. Um Sekundärkontaminationen der Proben zu vermeiden, wurde mit Titanmessern und Teflonpinzetten gearbeitet. Zur Zerkleinerung wurde ein modifiziertes Gerät (Moulinette) verwendet. Bei diesem Zerkleinerungsgerät wurden die serienmäßigen Stahlmesser durch Titanmesser und der Schneidbecher aus PVC durch einen PTFE-Becher ersetzt. Um ein definiertes Bezugssystem (TSALEV 1983, STOEPLER und NÖRNBERG 1984) für die Schwermetallgehalte in den zerkleinerten Nierenproben und in den Nierenrindenstücken zu haben, wurden die Proben gefriergetrocknet. Die lyophilisierten Nierenproben wurden in einer Vibrationskugelmühle [Retsch VM 1 (Mahlschale und -kugel aus Achat)] gemahlen.

3.2.2 Probenmineralisierung

Zur Mineralisierung der Proben wurde das von SCHRAMM et al. (1980) beschriebene Verfahren mit rauchender Salpetersäure unter Druck (Merck, 65% suprapur) eingesetzt. Die Durchführung des Druckaufschlusses mit Salpetersäure zur Mineralisierung des Probenmaterials und zur Herstellung einer Meßlösung ist in der VwFlHG (Kapitel III, Nr. 2.3.6.1) beschrieben (N. N. 1986 a). Bei der verwendeten Apparatur handelt es sich um einen Aluminiumblock, in den sechs Aluminiumzylinder mit Teflonauskleidung eingelassen sind. Sog. Waagrechtspanner pressen konisch zulaufende Deckel auf die Öffnungen der Zylinder und sorgen für einen dichten Verschluss der Gefäße (Abbildung 3). Kalibrierte Quarzgläser (Eichmarke: 5 ml) mit Deckeln aus Quarz werden

in diese Zylinder eingesetzt. In diese Gläschen wurden ca. 100 mg der gefriergetrockneten Proben eingewogen. Die Zugabe von 1 ml der suprapuren HNO_3 erwies sich für die Mineralisierung dieser Probenmenge als ausreichend. Die Aufschlußblöcke wurden sechs Stunden in einem Trockenschrank bei 150°C erhitzt. Nach Abkühlen der Blöcke wurden die Quarzgefäße aus den Zylindern entnommen und die Aufschlußlösungen mit Aqua dem. bis zur Eichmarke aufgefüllt.

Abbildung 3: Druckaufschlußapparatur (nach SCHRAMMEL et al. 1980)



Zwischen den einzelnen Aufschlüssen wurden die Quarzgläser mit einem Gemisch aus drei Volumenteilen Salpetersäure (65%) einem Volumenteil Flußsäure (40%) gereinigt. Um eine Verschleppung von Schwermetallspuren zu vermeiden, wurde vor einer erneuten Verwendung der Gläser ein Reinigungsaufschluß mit 1 ml HNO_3 (65%) durchgeführt.

3.2.3 Atomabsorptionsspektroskopische Untersuchungen

Die Messung der mineralisierten wäßrigen Proben erfolgte mit einem Atomabsorptionsspektrometer (Perkin-Elmer 2380), das mit einer Küvette aus Graphit, einer L'vov-Plattform aus dem gleichen Material und einem Autosampler (Perkin-Elmer AS 1) ausgerüstet war. Die Temperatur-Zeit-Programme, an die analytischen Erfordernisse angepaßt, wurden von einer Steuereinheit geregelt (Perkin-Elmer Programmer HGA 400). Die Graphitküvette wurde während der elektrothermalen Veraschung der Proben mit Argon gespült, um eine oxidative Zerstörung der Graphitteile zu verhindern (STOEPLER und NÜRNBERG 1984). Zur Aufzeichnung der Meßsignale und der Meßergebnisse dienten ein x-y Schreiber (Perkin-Elmer Recorder 56) und ein Drucker (Perkin-Elmer PRS-10). Das ET-AAS Modell 2380 verfügte über eine Untergrundkompensation mittels Deuteriumlampe.

3.2.3.1 Cadmium

Eine Cadmium-Einelementhohlkathodenlampe (Perkin-Elmer Intensitron Cd, 4 mA) erzeugte den für die Cadmiumbestimmung nötigen Meßstrahl. Die Extinktionen wurden auf der für die Cadmiumsignale empfindlichsten Wellenlänge ($\lambda = 228,8 \text{ nm}$) gemessen. Für die Cadmiumbestimmung betrug das Probendosiertvolumen 20 μl . Das Temperatur-Zeit-Programm ist in Tabelle 12 aufgelistet. Während der Programmstufen 1 und 2

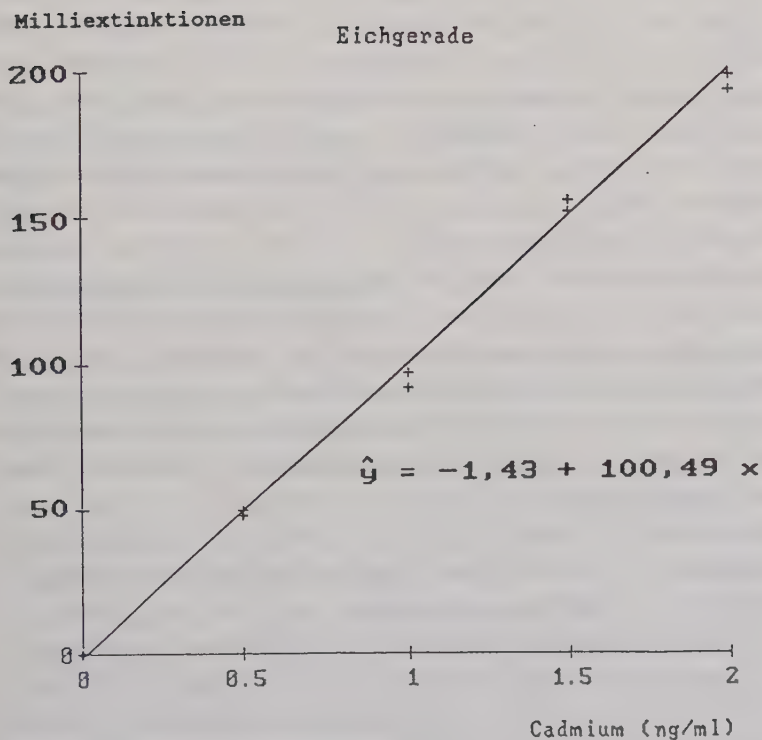
wurde die Probe getrocknet, darauf folgte eine nochmalige Veraschung (Stufe 3) und die Probenatomisierung (Stufe 4). In den Stufen 5 und 6 wurde das Graphitrohr von etwaigen Probenresten gereinigt und anschließend wieder auf Zimmertemperatur gekühlt.

Tabelle 12: Temperaturprogramm für die Cadmiumbestimmung in der Graphitküvette

Stufen	1	2	3	4	5	6
Temperatur (°C)	90	120	250	1400	2500	20
Anstiegszeit der Temperatur (s)	10	10	15	0	1	1
Isothermzeit (s)	10	15	30	5	3	10
Gasstrom (ml/min)	80	80	80	0	80	80

Für jede Meßserie wurde eine Eichkurve mit wäßrigen, durch HNO_3 -Zugabe angesäuerten $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ -Standardlösungen erstellt (Konzentrationsbereich: 0 bis 2,0 ng/ml). In diesem Bereich verlief die Eichkurve linear. Die Eichung des Geräts für die Cadmiummessungen konnte mit dem Standardkalibrierungsverfahren erfolgen, weil die Steigungen von Standardkurve und Aufstockungseichkurve (Additionsverfahren) identisch waren. Die Proben wurden mit Aqua dem. immer soweit verdünnt, daß ihre Extinktionen im linearen Bereich des Lambert-Beerschen Gesetzes lagen. Zur Auswertung der Meßsignale wurde die Höhe der Signalpeaks herangezogen.

Abbildung 4: Verlauf der Standard Eichkurve ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung)
im Konzentrationsbereich von 0 bis 2,0 ng/ml



3.2.3.2 Blei

Eine Hohlkathodenlampe (Westinghouse, 4 mA) lieferte für die Bleibestimmungen den elementspezifischen Meßstrahl. Zur Messung wurde die Wellenlänge $\lambda = 283,3 \text{ nm}$ verwendet. Zusätzlich zum Probendosiertvolumen von $30 \mu\text{l}$ wurden für die Bleibestimmung $10 \mu\text{l}$ einer Ammoniumdihydrogenphosphatlösung (50 g/l) zur Matrixmodifikation in das Graphitrohr eingegeben. HINDERBERGER et al. (1981) gelang es, durch Zusatz von $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ -Modifizierlösung (8 g/l) zur Meßlösung die Matrixstörungen bei der Bleibestimmung praktisch auszuschalten. Der Matrixmodifizier setzt ferner die Flüchtigkeit des Bleis während des Veraschungsschritts herab (EDIGER 1975). Durch Zusatz der höher konzentrierten Ammoniumdihydrogenphosphatlösung (50 g/l) zur Probe konnten das Probenvolumen klein und damit die Probentrocknungszeit kurz gehalten werden. Das Temperatur-Zeit-Programm für die Bleianalyse ist aus Tabelle 13 zu ersehen. Wegen des größeren Probendosiertvolumens erfolgte die Trocknung dreistufig (Stufen 1, 2, 3). Die Veraschung der Probe (Stufe 4) und der Atomisierungsschritt (Stufe 5) schlossen sich an (Tabelle 13).

Tabelle 13: Temperaturprogramm für die Bleibestimmung in der Graphitküvette

Stufen	1	2	3	4	5	6	7
Temperatur ($^{\circ}\text{C}$)	90	120	350	800	1800	2500	20
Anstiegszeit der Temperatur (s)	10	20	20	20	0	1	1
Isothermzeit (s)	20	20	5	20	4	2	10
Gasstrom (ml/min)	80	80	80	80	0	80	80

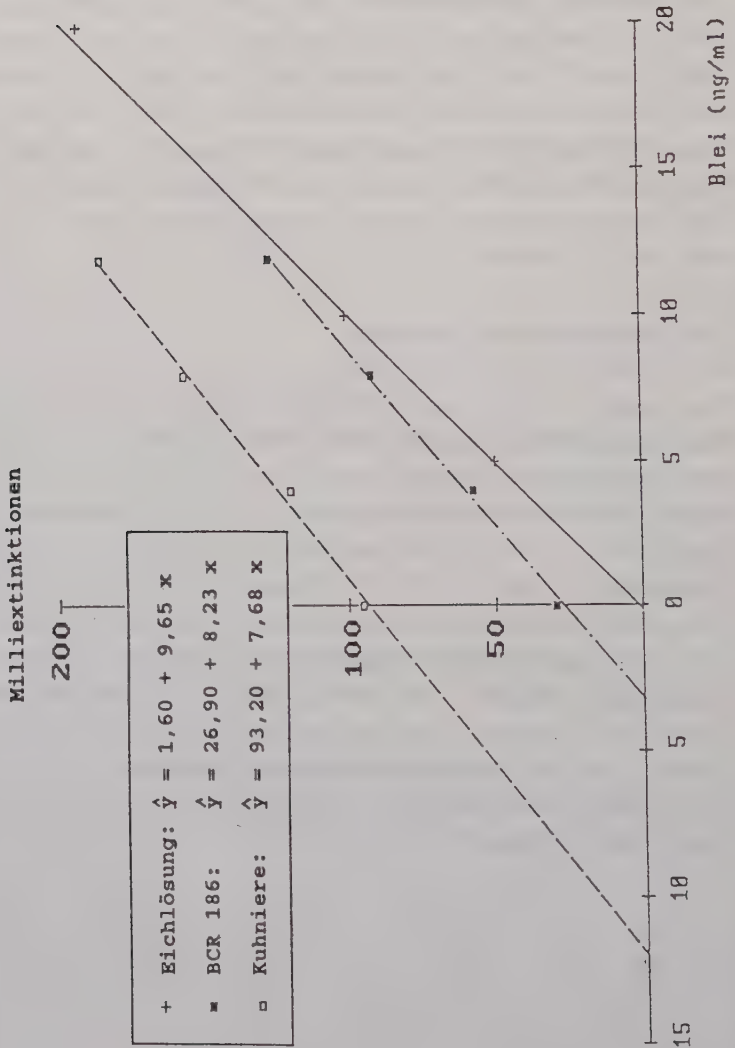
Wie beim Cadmiumtemperaturprogramm dienten die beiden letzten Programmstufen zur Reinigung und Abkühlung des Rohrs (Tabelle 13).

Aus Abbildung 5 (S. 42) ist ersichtlich, daß zur Beseitigung multiplikativer Fehler bei der Bleianalyse das Additionsverfahren eingesetzt werden mußte, da die Eichkurven für unterschiedliche Matrices nicht parallel verliefen (WELZ 1986). Aus vier Meßpunkten, die durch Aufstockung der Probenlösungen mit bekannten Bleimengen gewonnen wurden, konnten matrixspezifische Eichgeraden interpoliert werden (DIEHL et al. 1980). Die Peakhöhen waren auch bei der Bleianalyse für die Auswertung der Meßsignale geeignet.

3.2.4 Qualität der Analysen

Die Qualität eines analytischen Verfahrens zur Bestimmung von Spurenelementen läßt sich durch Einsatz von Standard-Referenz-Materialien überprüfen (STOEPLER et al. 1979). Diese Referenzmaterialien müssen in ihrer Zusammensetzung der Matrix der zu untersuchenden Probe ähnlich sein (DIRSCHERL et al. 1987). Im Rahmen dieser Untersuchungen kamen zwei gefriergetrocknete, pulverförmige, zertifizierte Referenzmaterialien zum Einsatz. Bei dem ersten Referenzmaterial handelte es sich um ein Schweinenierenpulver (BCR 186). Zusätzlich wurde homogenisiertes Rinderlebermaterial in die Qualitätskontrolle einbezogen (NBS 1577). Ein entsprechend zertifiziertes Material aus Rindernieren war nicht verfügbar.

Abbildung 5: Eichkurven für das Standardreferenzmaterial "Schweineniere" (BCR 186) und für die untersuchten Kuhnieren (Additionsverfahren). Ein-gezeichnet ist ebenfalls die Eichkurve mit einer wäßrigen $Pb(NO_3)_2$ -Lösung.



Um die Präzision, also die Größe des möglichen Zufallsfehlers (HENSCHLER 1985), bei den Analysen zu erfassen, wurde parallel zu jeder Meßserie das Referenzmaterial BCR 186 mitbestimmt. Die Ergebnisse dieser Referenzmaterialanalysen sind in Tabelle 14 zusammengestellt.

Tabelle 14: Ermittelte Cadmium- und Bleigehalte im Referenzmaterial "Schweineniere" (BCR 186)*

Meßreihe Nr.	Konzentrationen in der TM (mg/kg)	
	Cadmium	Blei
1	2,78	0,309
2	2,86	0,307
3	2,91	0,337
4	2,78	0,332
5	2,93	0,309
6	2,80	0,314
7	2,82	0,318
8	2,90	0,324
9	2,88	0,297
10	2,89	0,332
Mittelwert	2,86	0,318
Standardabw.	$\pm 0,06$	$\pm 0,013$
Streubereich	4,8%**	9,3%**

* Zertifizierte Werte in Tabelle 15 (S. 45);

** Studentfaktor $t_{p=2,262}$ für $n=10$ bei einer statistischen Sicherheit von 95%;

HENSCHLER (1985) definiert den Streubereich U als "... ein Intervall (C-U, C+U), das das Analysenergebnis einer von der Eichmeßreihe unabhängigen Messung an einer identischen Probe mit einer Wahrscheinlichkeit p=95% enthält". Dieser Streubereich ist ein Maß zur Erfassung der Größe des möglichen Zufallsfehlers und errechnet sich nach folgender Formel:

$$U = \frac{100 \cdot t_p}{\bar{x}} \cdot SD$$

U = Streubereich
t _p = Studentfaktor
SD = Standardabweichung
$\bar{x}$ = Mittelwert aus n Messungen

Sowohl die Analysen des Nieren- als auch die des Leberreferenzmaterials dienten der Überprüfung der Richtigkeit der ermittelten Meßwerte. In Tabelle 15 (S.45) sind neben den vom NATIONAL BUREAU OF STANDARDS (1977) und vom COMMUNITY BUREAU OF REFERENCE (1986) zertifizierten Gehalten die ermittelten Meßwerte durch Angabe des Mittelwerts und der Standardabweichung aufgeführt.

Tabelle 15: Überprüfung der Richtigkeit des Analysenverfahrens durch Untersuchung von zertifizierten Referenzmaterialien

	Referenzmaterial			
	Rinderleber		Schweineniere	
	(NBS 1577)*		(BCR 186)**	
	Cadmium	Blei	Cadmium	Blei
zertifizierter	0,27	0,34	2,71	0,306
Gehalt (mg/kg TM)	$\pm 0,04$	$\pm 0,08$	$\pm 0,15$	$\pm 0,011$
Meßwerte, ermit-	0,29	0,33	2,86	0,318
telt mit ET-AAS	$\pm 0,03$	$\pm 0,04$	$\pm 0,06$	$\pm 0,013$
(mg/kg TM)	(n=15)	(n=15)	(n=10)	(n=10)

* National Bureau of Standards, Bovine Liver 1577

** Community Bureau of Reference, Pig Kidney 186

HENSCHLER definiert die absolute Nachweisgrenze als die kleinste Quantität $\bar{X}^*$, die im Verfahrensschritt der analytischen Bestimmung unter Zugrundelegung der Eichfunktion noch sicher nachzuweisen ist. Die absolute Nachweisgrenze wird durch die Streuung der Blindwerte bestimmt:

Blindwerte der Cadmiumbestimmungen: $0,03 \pm 0,03$ ng/ml

Blindwerte der Bleibestimmungen: $0,46 \pm 0,27$ ng/ml

Der kleinste Meßwert ΔM errechnet sich nach der Formel:

$$\Delta M = t_p \cdot SD_0$$

t_p = Studentfaktor
 SD_0 = Standardabweichung
der Blindwerte

($t_p = 3$ bei einseitiger Fragestellung und einer statistischen Sicherheit von 98,86%)

$$\Delta M_{Cd} = 3 \cdot 0,03 \text{ ng/ml} = 0,09 \text{ ng/ml}$$

$$\Delta M_{Pb} = 3 \cdot 0,27 \text{ ng/ml} = 0,81 \text{ ng/ml}$$

Bei einem Dosiervolumen von 20 μl bei der Cadmiumbestimmung bzw. 30 μl bei der Bleibestimmung errechnen sich folgende kleinste Quantitäten:

$$\underline{X}^*_{Cd} = 1,8 \text{ pg} \quad ; \quad \underline{X}^*_{Pb} = 24,3 \text{ pg}$$

Die Empfindlichkeit wird bei atomabsorptionsspektroskopischen Verfahren durch die Metallmenge angegeben, die 1% des Lichts aus dem Meßstrahl absorbiert (ELINDER 1985 a). Das entspricht einem Extinktionswert von 0,004. Sie beträgt bei der beschriebenen Meßgerätekonfiguration 0,88 pg bei Cadmium und 13,2 pg bei Blei.

4 Versuche und Ergebnisse

4.1 Einflüsse verschiedener Probenahmetechniken

Zunächst wurde geprüft, ob und gegebenenfalls wie stark die Blei- und Cadmiumanalysenergebnisse in Kuhnieren von der Probenentnahmemethode abhängen. Am Beispiel von 17 nach dem Zufallsprinzip ausgewählten Kuhnieren wurden drei in der Praxis angewandte Methoden des "Subsamplings" (Entnahme einer Teilprobe) aus der Kuhnieri hinsichtlich der erhaltenen Analysenergebnisse, ihrer Tauglichkeit für den praktischen Einsatz und möglicher Sekundärkontaminationsgefahren verglichen.

Bei Verfahren A wurden ca. 3,5 Gramm Probe aus dem Rindenbereich der Niere entnommen, lyophilisiert und bis zur Analyse in einem Exsikkator gelagert (Probe A). Im Gegensatz zu dieser einfachen Methodik war der apparative Aufwand - und damit die Gefahr einer Kontamination der Proben während ihrer Bearbeitung - bei den anderen geprüften Probenahmetechniken wesentlich größer.

Bei Verfahren B wurde eine Spitze der zu untersuchenden Niere ("Nierenpol") zerkleinert (siehe 3.2.1) und 5 Gramm der zerkleinerten Masse wurden gefriergetrocknet (Probe B).

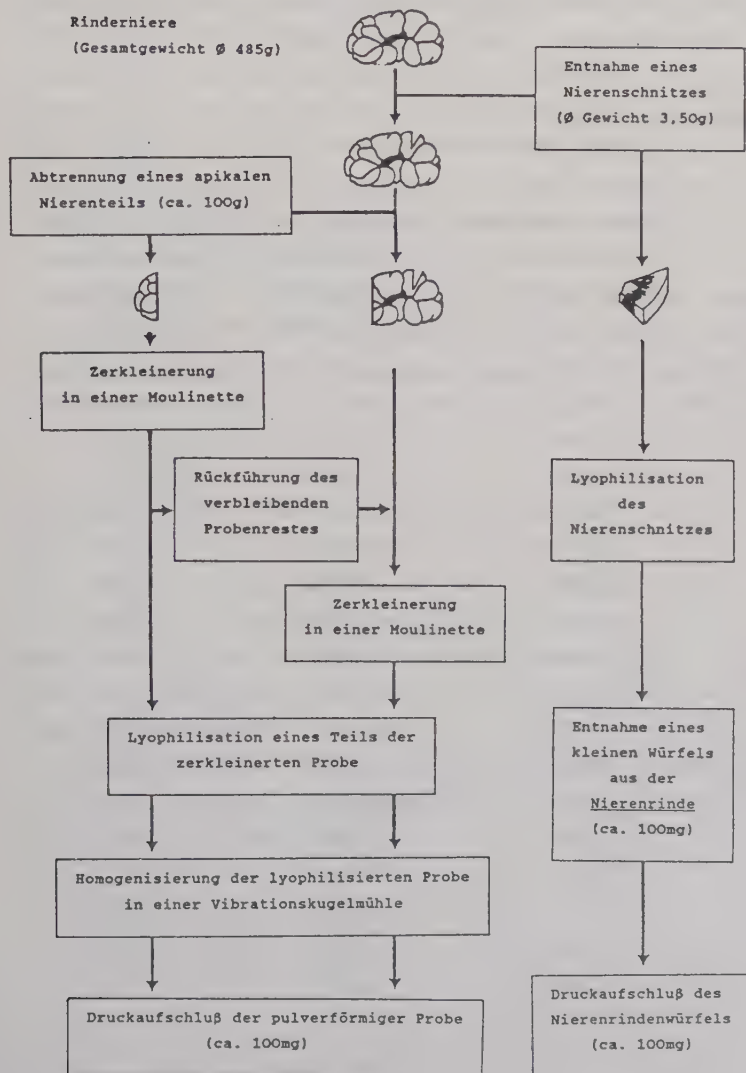
Bei Verfahren C wurde die von den Verfahren A und B nicht verwendete restliche Nierenmasse (die bis auf den 3,5 Gramm schweren Rinden- und den 5 Gramm schweren Nieren-spitzenanteil vollständige Niere) mit o. a. Moulinette zerkleinert. Von dieser Masse wurden 10 Gramm lyophilisiert (Probe C). Diese Probe war praktisch repräsentativ für die Gesamtniere. Der Fehler, der dadurch entstand, daß

vor der Herstellung des Gesamtnierenhomogenates die Proben A und B entnommen worden waren, war zu vernachlässigen (max. Fehler 2%).

Die Proben B und C wurden nach der Gefriertrocknung in einer Vibrationskugelmühle zu einem feinen Pulver vermahlen (siehe 3.2.1).

Für den Druckaufschluß wurden ca. 100 mg lyophilisiertes Material verwendet. Die einzelnen Schritte der drei verschiedenen Entnahmetechniken sind in Abbildung 6 (S. 49) übersichtlich dargestellt.

Abbildung 6: Vergleich von drei Verfahren zur Entnahme von Proben aus Kuhniere. Dargestellt sind die Arbeitsschritte von der ganzen Niere bis zur aufgeschlossenen Meßlösung.



4.1.1 Cadmium

Die Ergebnisse der Cadmiumanalysen von den 17 ausgewählten Nieren sind in Tabelle 16 zusammengestellt. Die angegebenen Werte beziehen sich auf die Trockenmasse der Proben.

Tabelle 16: Cadmiumkonzentrationen in Gesamtniere, "Nierenpol" und Nierenrinde

Proben- nummer	Cadmium in der Gesamtniere	Cadmium im "Nierenpol"	Cadmium in der Nierenrinde
	[Probe C] (mg/kg TM)	[Probe B] (mg/kg TM)	[Probe A] (mg/kg TM)
1	5,40	5,19	5,96
2	2,62	2,28	2,99
3	6,10	5,77	7,02
4	1,76	1,74	2,24
5	2,86	3,11	4,60
6	3,04	3,73	3,69
7	1,41	1,47	1,77
8	1,77	2,00	2,01
9	1,75	1,94	2,25
10	2,86	3,10	3,95
11	0,90	0,99	1,26
12	7,03	8,08	9,50
13	5,25	5,99	5,95
14	3,05	3,24	4,51
15	1,84	2,06	2,39
16	1,19	1,25	1,32
17	7,71	8,27	9,68

Die dargestellten Ergebnisse sind Mittelwerte aus jeweils drei Aufschlüssen. Die Ergebnisse aus Tabelle 16 sind in Abbildung 7 (S. 52) graphisch dargestellt.

Der Vergleich der Cadmiumkonzentrationen in den Gesamtnieren (Probe C) mit den dazugehörigen Konzentrationen in "Nierenpol" und Nierenrinde ergibt statistisch signifikante Korrelationen zwischen den Größen ($p=0,001$). Der funktionale Zusammenhang zwischen der Cadmiumkonzentration in dem "Nierenpol" und der Konzentration in der Gesamtniere kann durch eine Regressionsgerade geschätzt werden ($\hat{y} = 0,075 + 0,918x$). Der Korrelationskoeffizient r beträgt in diesem Fall 0,989 (Abbildung 8) (S. 53). Mit der Regressionsgleichung $\hat{y} = 0,008 + 0,793x$ läßt sich die Abhängigkeit der Cadmiumkonzentration in der ganzen Niere von der Cadmiumkonzentration in der Rinde ($r = 0,983$) abschätzen. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 9 dargestellt (S.54).

Der statistische Zusammenhang zwischen den Cadmiumgehalten in den Proben B und C bzw. A und C ermöglicht es, von den Cadmiumkonzentrationen in den Nierenrinden bzw. "Nierenpolen" auf den Cadmiumgehalt der ganzen Nieren zu schließen. Diese Umrechnung wird notwendig, wenn die entnommene Probe nicht repräsentativ für den Schwermetallgehalt in der ganzen Niere ist. Der Quotient aus den Cadmiumkonzentrationen der Gesamtnieren und der "Pole" betrug 0,94, der aus den Cadmiumkonzentrationen der Gesamtnieren und der Nierenrinden 0,80.

Abbildung 7: Cadmiumkonzentrationen in Gesamtniere, "Nierenpol" und Nierenrinde von 17 Kuhhieren

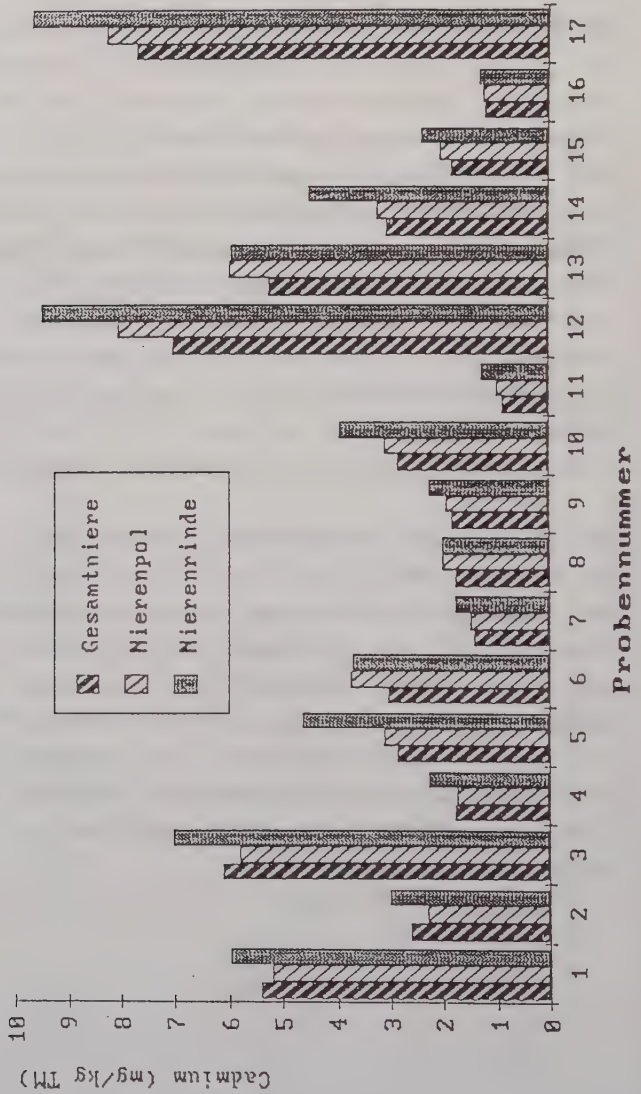


Abbildung 8: Korrelation zwischen Cadmiumgehalten in "Nierenpol" und Gesamtniere ($r=0,989$)

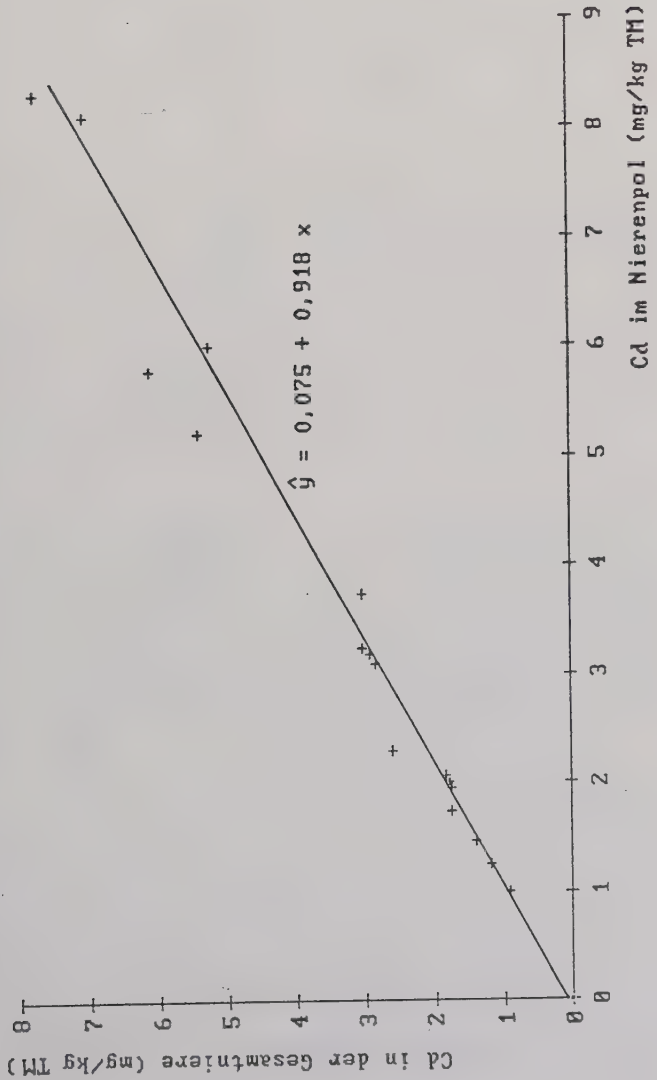
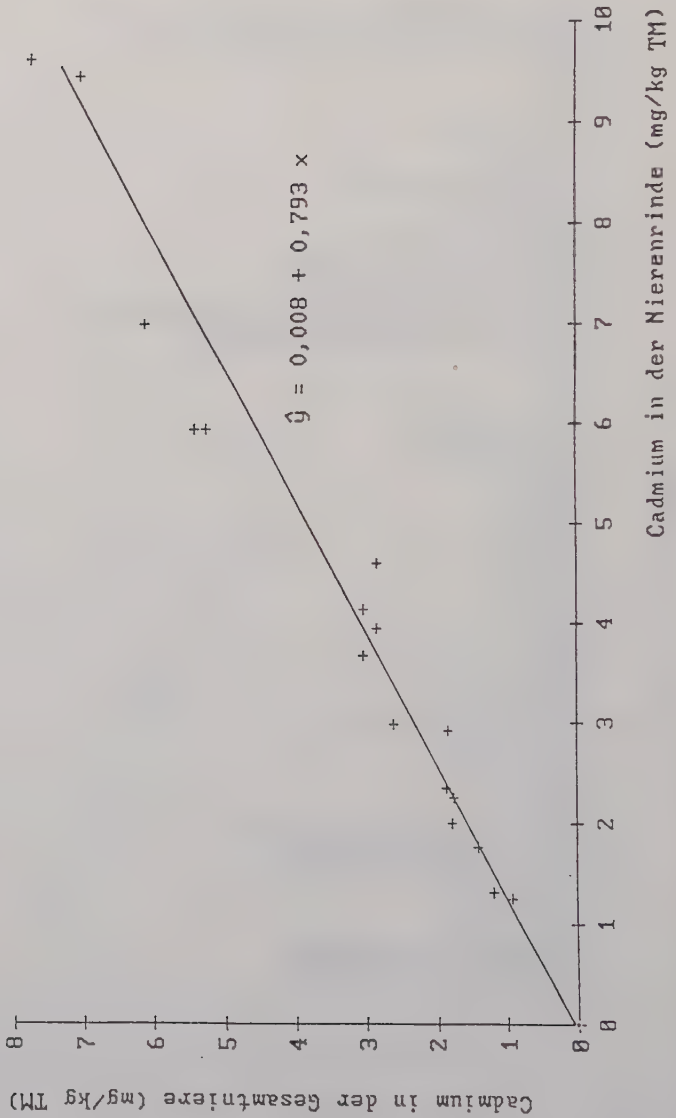


Abbildung 9: Korrelation zwischen Cadmiumgehalten in Nierenrinde und Gesamtniere ($r=0,983$)



4.1.2 Blei

Die Bleigehalte in Gesamtniere, "Nierenpol" und Nierenrinde (Tabelle 17; S. 56) sind in Abbildung 10 (S. 57) graphisch dargestellt. Zur Ermittlung der dargestellten Werte wurden von jeder Probe drei Aufschlüsse hergestellt und analysiert. In Tabelle 17 und Abbildung 10 sind die Mittelwerte der drei Aufschlüsse angegeben.

Zwischen den Bleigehalten der ganzen Nieren und denen der zugehörigen "Pole" besteht eine signifikante, positive Korrelation ($r=0,997$; $p=0,001$). Die Bleikonzentrationen in der Nierenrinde sind mit den Gehalten der Gesamtniere ebenfalls positiv korreliert ($r = 0,988$; $p = 0,001$). Die Zusammenhänge zwischen den Bleigehalten in den Proben C und A bzw. den Proben C und B, ausgedrückt durch die beiden Regressionsgeraden, ist in Abbildung 11 und Abbildung 12 dargestellt (S. 58 u. 59).

Die Bleikonzentrationen der "Pole" waren durchschnittlich etwas höher als diejenigen der ganzen Organe. Die Bleigehalte der Nierenrinden waren im Mittel 1,37 mal höher als die der ganzen Nieren. Der Quotient aus den Bleikonzentrationen der Gesamtnieren und der "Pole" betrug 0,92, der aus den Bleikonzentrationen der Gesamtnieren und der Nierenrinden 0,73.

Tabelle 17: Bleikonzentrationen in Gesamtniere, "Nierenpol" und Nierenrinde

Proben- nummer	Blei in der Gesamtniere [Probe C] (mg/kg TM)	Blei im "Nierenpol" [Probe B] (mg/kg TM)	Blei in der Nierenrinde [Probe A] (mg/kg TM)
1	0,67	0,62	0,85
2	0,69	0,68	0,91
3	1,17	1,21	1,86
4	0,79	0,75	1,06
5	0,92	0,96	1,40
6	0,68	0,73	0,90
7	0,67	0,69	0,99
8	0,57	0,55	0,69
9	0,65	0,68	0,93
10	0,51	0,50	0,68
11	0,59	0,64	0,90
12	2,45	2,73	3,48
13	1,19	1,26	1,81
14	0,49	0,52	0,57
15	1,19	1,23	1,43
16	0,56	0,61	0,66
17	1,04	1,14	1,47

Abbildung 10: Bleikonzentrationen in Gesamtniere, "Nierenpol" und Nierenrinde von 17 Kuhhieren

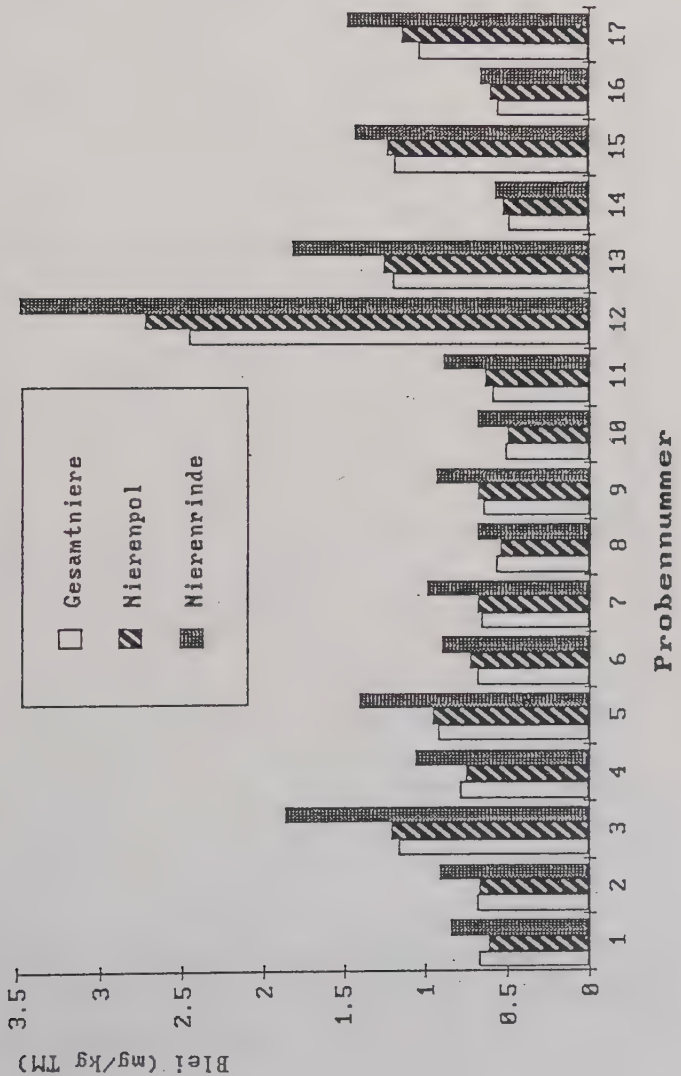


Abbildung 11: Korrelation zwischen Bleigehalten in "Nierenpol" und Gesamtniere ($r=0,997$)

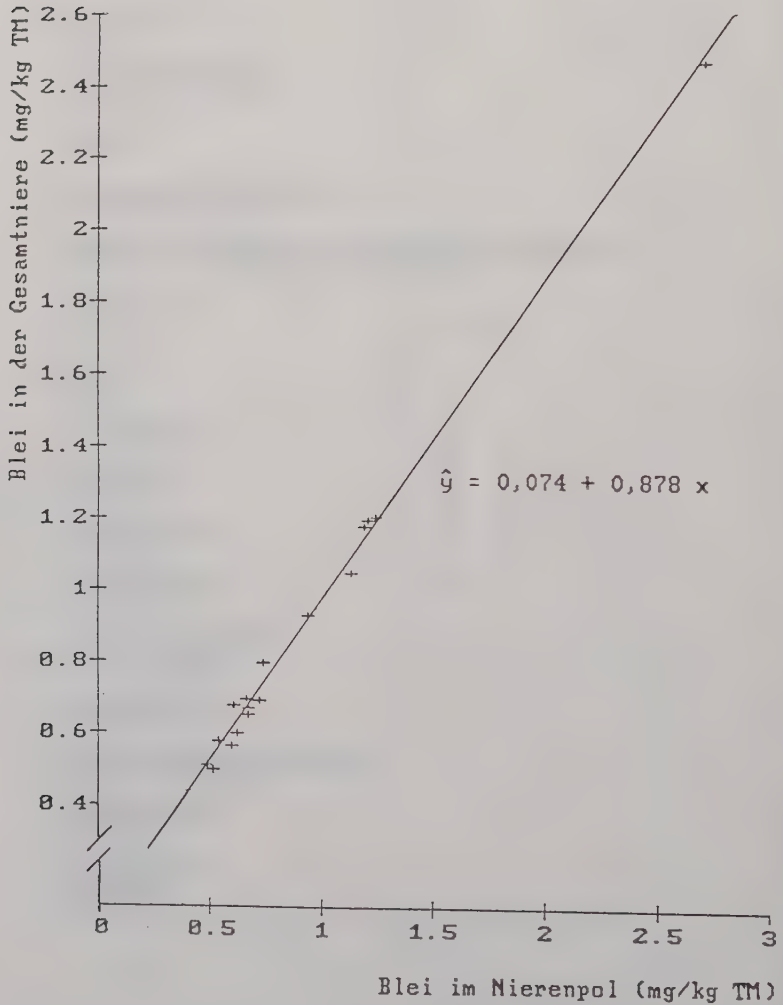
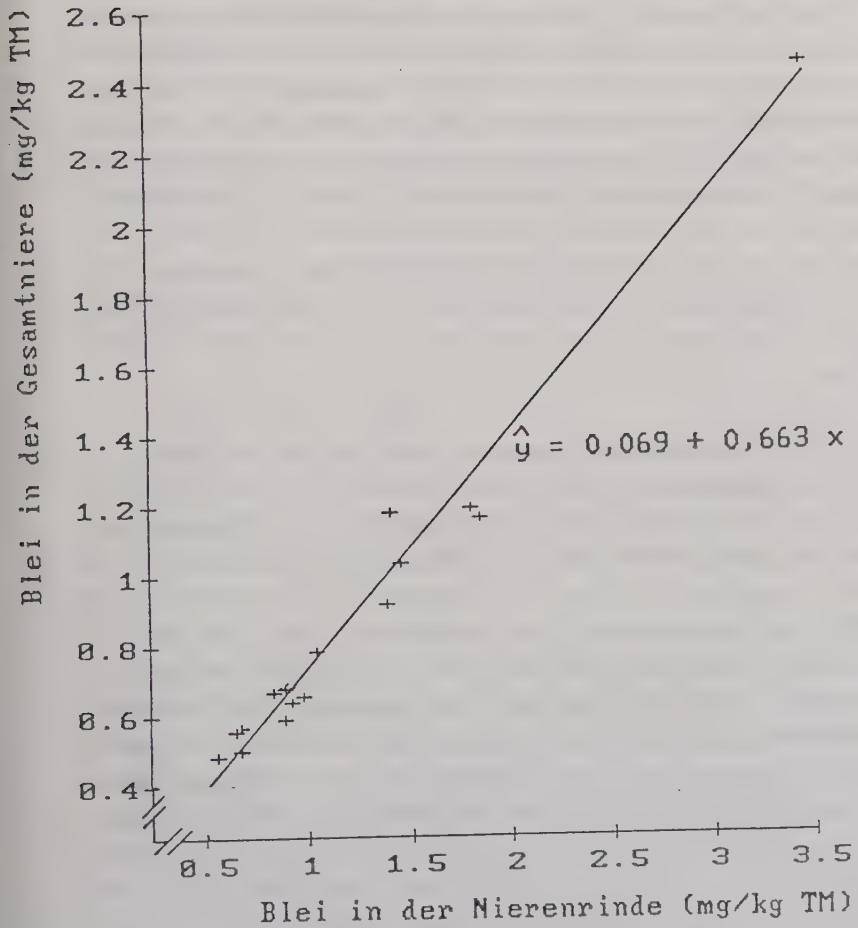


Abbildung 12: Korrelation zwischen Bleigehalten in Nierenrinde und Gesamtniere ($r=0,988$)



4.2 Erhebungen in Oberbayern

Die Nieren von 108 Schlachtkühen aus Oberbayern wurden auf ihre Belastung mit Blei und Cadmium untersucht. Die Probenentnahme aus der Niere wurde nach Verfahren A (siehe 4.1) durchgeführt, d.h. von jeder Niere wurde ein Stück Rinde untersucht. Mit den in 4.1 dargestellten Regressionsgleichungen wurde auch die Belastung der jeweiligen Gesamtniere errechnet. Die Ergebnisse sind auf Trockenmasse bezogen. Um die Werte auch auf Feuchtmasse umrechnen zu können, wurde in den Nierenproben auch der Trockenmassenanteil ermittelt. Er betrug $21,9\% \pm 1,8\%$. In Tabelle 18, 19 und 20 sind die Blei- und Cadmiumgehalte der Nierenrindenproben geordnet nach den Schlachthöfen, an denen die Proben gesammelt wurden, dargestellt. Die Tabellen enthalten auch Angaben über Rasse und Alter der untersuchten Tiere.

Im Untersuchungsgebiet Oberbayern betrug der durchschnittliche Bleigehalt in den Nierenrindenproben $1,19 \pm 0,46$ mg/kg TM. Abbildung 13 (S. 68) stellt die Häufigkeitsverteilung der Bleigehalte in den Nierenrindenproben dar. Mit der Regressionsgleichung $\hat{y} = 0,069 + 0,663x$ errechnet sich für die ganzen Nieren eine durchschnittliche Bleikonzentration von $0,88 \pm 0,36$ mg/kg TM. Dieser Wert entspricht, bezogen auf Feuchtmasse einer durchschnittlichen Bleikonzentration von $0,19 \pm 0,07$ mg/kg. Die Differenz zwischen dem höchsten und dem niedrigsten Wert beträgt dabei $0,46$ mg Pb/kg FM. Die mittleren Bleikonzentrationen in den Probenkollektiven betrugen $1,24 \pm 0,52$ mg Blei/kg TM (Kollektiv I), $1,02 \pm 0,27$ mg Blei/kg TM (Kollektiv II) und $1,17 \pm 0,31$ mg Blei/kg TM (Kollektiv III).

Der Cadmiumgehalt in den Nierenrindenproben betrug $4,76 \pm 3,68$ mg/kg TM. Die Häufigkeitsverteilung der Cadmiumgehalte in den Nierenrindenproben ist der Abbildung 14 (S.69) zu entnehmen. Für die ganzen Nieren errechnet sich mit Hilfe der Regressionsgleichung $\hat{y} = 0,008 + 0,793x$ eine durchschnittliche Cadmiumkonzentration $3,78 \pm 2,92$ mg/kg TM. Bezogen auf Feuchtmasse entspricht dieser Wert einer Cadmiumkonzentration von $0,83 \pm 0,64$ mg/kg. Die Differenz zwischen höchstem und niedrigstem Meßwert betrug $4,20$ mg/kg FM. In den einzelnen Probenkollektiven lagen die Mittelwerte der Cadmiumgehalte bei $4,52 \pm 2,73$ mg/kg TM (Kollektiv I), $2,98 \pm 1,49$ mg/kg TM (Kollektiv II) und $8,04 \pm 6,74$ mg/kg TM (Kollektiv III).

Tabelle 18: Cadmium- und Bleigehalte in Nierenrindenproben
von Kühen aus Oberbayern.
(Kollektiv I: Schlachthof München)

Proben- nummer	Tiere		Nierenrinde	
	Rasse*	Alter (Jahre)	Cadmium (mg/kg TM)	Blei (mg/kg TM)
16	01	7	1,65	1,09
17	01	4	3,33	0,79
18	01	4	5,96	0,85
19	01	7	3,50	1,04
20	01	5	2,66	0,96
21	01		2,78	0,69
22	01	5	2,99	0,91
23	01		1,16	0,93
24	01	6	1,76	0,80
25	04	5	5,10	1,10
26	01	5	0,82	1,10
27	01	4	2,68	0,87
28	01	4	2,80	1,52

* Die Rassenangaben der Rinder in den Tabellen 18, 19 und 20 sind durch folgende Ziffern abgekürzt:

- 01 ≙ Deutsches Fleckvieh
- 02 ≙ Deutsches Braunvieh
- 03 ≙ Murnau Werdenfelser
- 04 ≙ Deutsches Gelbvieh
- 61 ≙ Kreuzung aus Deutschem Fleckvieh
und Deutscher Schwarzbunter
- 99 ≙ Jersey

Fortsetzung von Tabelle 18:

Proben- nummer	Tiere		Nierenrinde	
	Rasse*	Alter (Jahre)	Cadmium (mg/kg TM)	Blei (mg/kg TM)
29	01	5	3,88	1,02
30	01	4	3,81	1,27
31	01	6	4,63	1,22
32	01	12	1,57	0,68
33		5	3,36	0,73
34			0,30	0,62
35	01	3	4,07	1,04
36	01	5	5,73	1,88
37	01	4	3,69	0,91
38		5	1,43	2,26
39	01	12	9,81	1,25
40	01	4	3,52	1,63
41		5	3,63	0,68
42	01	10	15,66	2,26
43	01	8	5,11	0,89
44	01	8	2,56	1,25
45	01	4	4,68	1,38
46	01	9	7,01	1,59
47	01	4	7,39	1,22
48	01	5	3,02	0,80
49	01	6	8,79	1,75
50	01	13	9,50	3,48
51	01		4,11	0,90
52	03		6,20	2,13
53	01	7	10,02	2,05
54	01	4	3,19	0,82

Fortsetzung von Tabelle 18:

Proben- nummer	Tiere		Nierenrinde	
	Rasse*	Alter (Jahre)	Cadmium (mg/kg TM)	Blei (mg/kg TM)
55	01	5	2,93	1,31
56	01		3,38	0,83
57	01	6	3,98	0,97
58	01	10	5,60	1,73
59	99	4	2,39	1,43
60		11	8,25	1,27
61	01	4	2,95	1,54
62			3,74	0,89
63	01	8	4,78	1,36
64	01	4	6,23	1,24
65	01	11	8,00	1,71
66	01	16	5,95	1,81
67	01	7	13,62	2,06
68	04	5	1,67	0,71
69	01	7	3,,9	1,05
70	01		4,00	2,23
71		5	2,88	0,70
72	01	9	7,00	0,96
73			2,51	1,16
74	01	12	1,85	1,08
75	01	9	2,73	0,94
76			4,73	1,06
77			1,80	1,61
78	01	6	2,38	0,91
79	01	10	5,45	1,04
80	01	10	7,54	1,60

Fortsetzung von Tabelle 18:

Proben- nummer	Tiere		Nierenrinde	
	Rasse*	Alter (Jahre)	Cadmium (mg/kg TM)	Blei (mg/kg TM)
81		7	4,51	0,57
82	01	9	4,04	0,81
83	01	9	4,09	1,23
84	01		2,18	0,77
85	01	4	4,14	1,41
86	01		6,12	2,28
87	61	4	5,66	1,03
88	01	17	3,88	1,16
89	01		6,95	0,65
90	01	5	4,16	1,62
$\bar{x}$		6,8	4,52	1,24
SD		$\pm 3,2$	$\pm 2,73$	$\pm 0,52$

Tabelle 19: Cadmium- und Bleigehalte in Nierenrindenproben
von Kühen aus Oberbayern.

(Kollektiv II: Schlachthof Bad Reichenhall)

Proben- nummer	Tiere		Nierenrinde	
	Rasse*	Alter (Jahre)	Cadmium (mg/kg TM)	Blei (mg/kg TM)
91	01	8	7,02	1,28
92	01	11	3,61	1,61
93	01	3	4,68	1,21
94	01	3	2,24	1,06
95	01	4	4,60	1,40
96	01	4	3,20	1,15
97	01	7	3,81	0,98
98	01	5	3,69	0,90
99	01	3	2,09	1,00
100	01	6	1,77	0,99
101	01	9	2,01	0,69
102	01	3	2,25	0,93
103	01	3	1,22	0,70
104	01	10	1,76	0,60
105	01	7	1,74	1,30
106	01	10	3,95	0,68
107	01	7	1,26	0,90
108	01	10	2,72	0,94
$\bar{x}$		6,3	2,98	1,02
SD		$\pm 2,9$	$\pm 1,49$	$\pm 0,27$

* siehe Tabelle 18

Tabelle 20: Cadmium- und Bleigehalte in Nierenrindenproben
von Kühen aus Oberbayern.

(Kollektiv III: Schlachthof Buchloe)

Proben- nummer	Tiere		Nierenrinde	
	Rasse*	Alter (Jahre)	Cadmium (mg/kg TM)	Blei (mg/kg TM)
1	01	7	3,36	1,02
2	01	6	1,32	0,66
3	01	12	24,16	1,35
4	02	12	4,58	0,91
5	02	4	6,73	0,79
6	02		2,13	0,93
7	02	7	8,74	1,23
8	01	10	6,48	1,37
9	01	12	9,68	1,47
10	01	7	19,19	1,64
11	01	10	5,53	1,13
12	01	11	3,93	0,91
13	02	6	16,51	1,11
14	01	7	5,82	1,75
15	01		2,48	1,22
$\bar{x}$		8,5	8,04	1,17
SD		$\pm 2,7$	$\pm 6,74$	$\pm 0,31$

siehe Tabelle 18

Abbildung 13: Häufigkeitsverteilung der Bleigehalte in
Nierenrinden von Kühen aus Oberbayern
(n = 108)

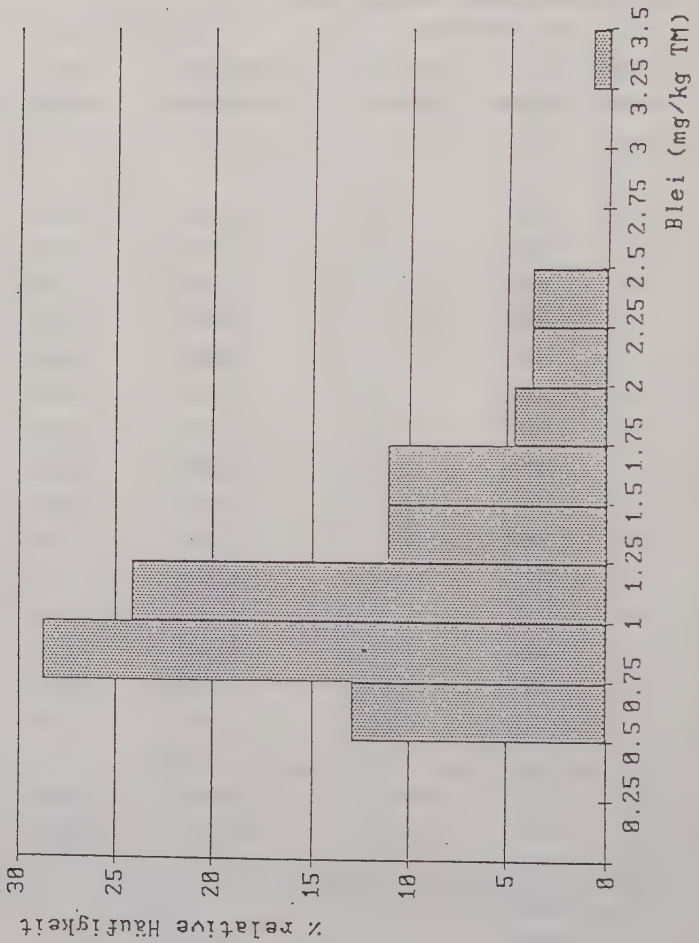
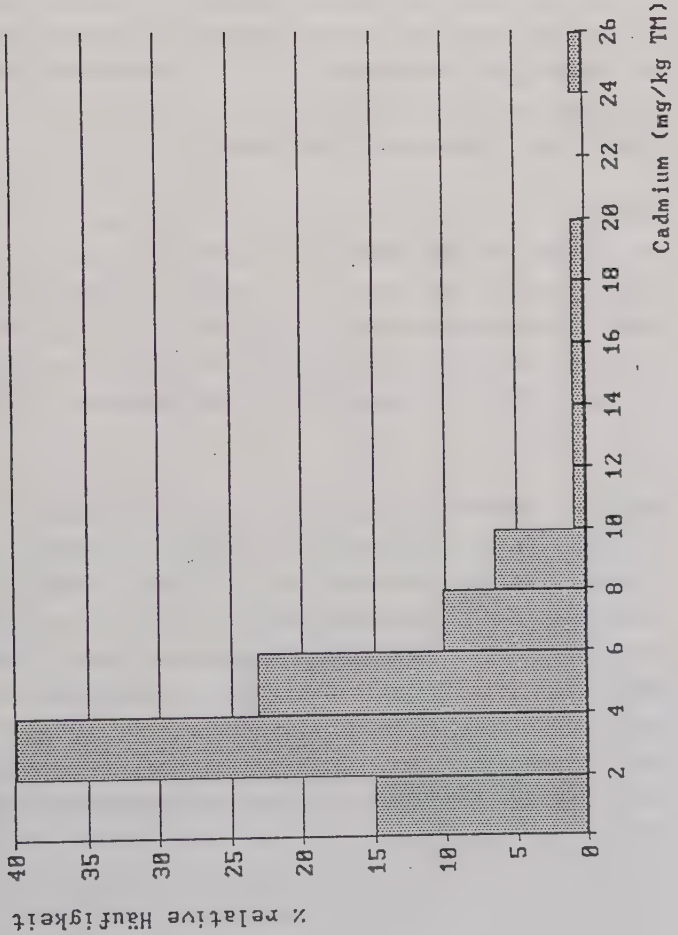


Abbildung 14: Häufigkeitsverteilung der Cadmiumgehalte in
Nierenrinden von Kühen aus Oberbayern
(n = 108)



Die Nullhypothese, daß die untersuchten Stichproben (Blei-/Cadmiumwerte in den drei Untersuchungskollektiven) der gleichen Grundgesamtheit entstammen, wurde mit dem H-Test nach Kruskal-Wallis (SACHS 1968; NORUŠIS 1986) geprüft. Dieses statistische Testverfahren setzt keine Normalverteilung der Meßwerte voraus (HARTUNG 1987). Die Bleigehalte in den drei Untersuchungsgruppen unterscheiden sich nach dem H-Test nicht signifikant. Im Gegensatz dazu sind die Cadmiumgehalte in den drei Untersuchungskollektiven signifikant voneinander verschieden ($p = 0,01$).

Der Vergleich der Blei- mit den zugehörigen Cadmiumgehalten in den Nierenrinden ergibt eine statistisch signifikante Korrelation ($p=0,001$) zwischen beiden Größen bei einem Koeffizienten von 0,422 (siehe Abb. 15). Der Winkel zwischen den beiden Regressionsgeraden in Abbildung 15, ein Maßstab für die Signifikanz der Beziehung, beträgt 41 Grad.

Zwischen Lebensalter und Cadmiumkonzentration in den Nieren der Kühe besteht eine signifikante Beziehung ($r=0,292$; $p=0,01$). In Abbildung 16 sind die zwei Regressionsgeraden, die den Zusammenhang beider Größen voneinander beschreiben, in die Punktwolke eingezeichnet. Diese Geraden, die sich im Mittelwert der Stichprobe schneiden (SACHS 1968), schließen einen Winkel von 52° ein. Dagegen sind Lebensalter und Bleikonzentration in den Nieren der Kühe auf dem 1%-Niveau nicht signifikant miteinander korreliert ($r=0,232$).

Abbildung 15: Korrelation zwischen Blei- und Cadmiumgehalten in Nierenrinden von Kühen aus Oberbayern (n=108)

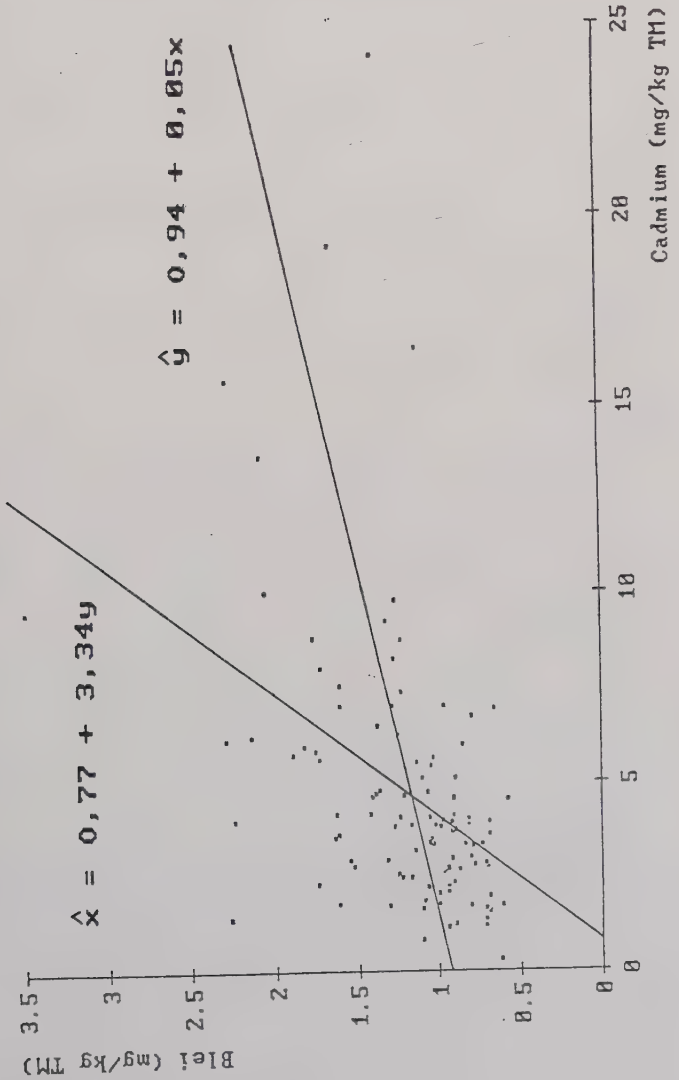


Abbildung 16: Korrelation zwischen Cadmiumkonzentration in der Nierenrinde und Lebensalter der Schlachtkühe (n=92)

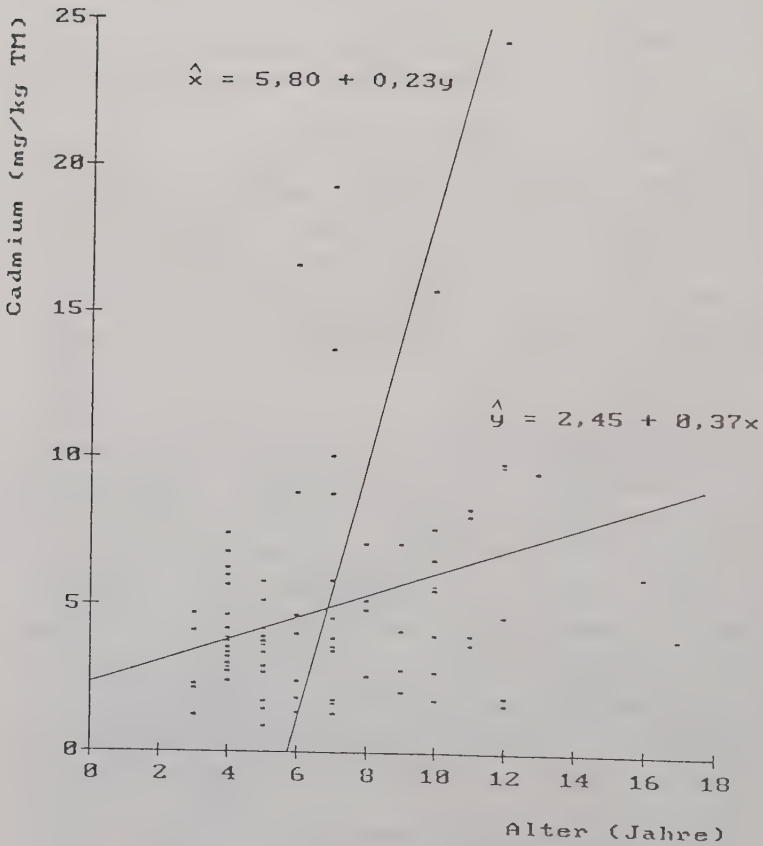
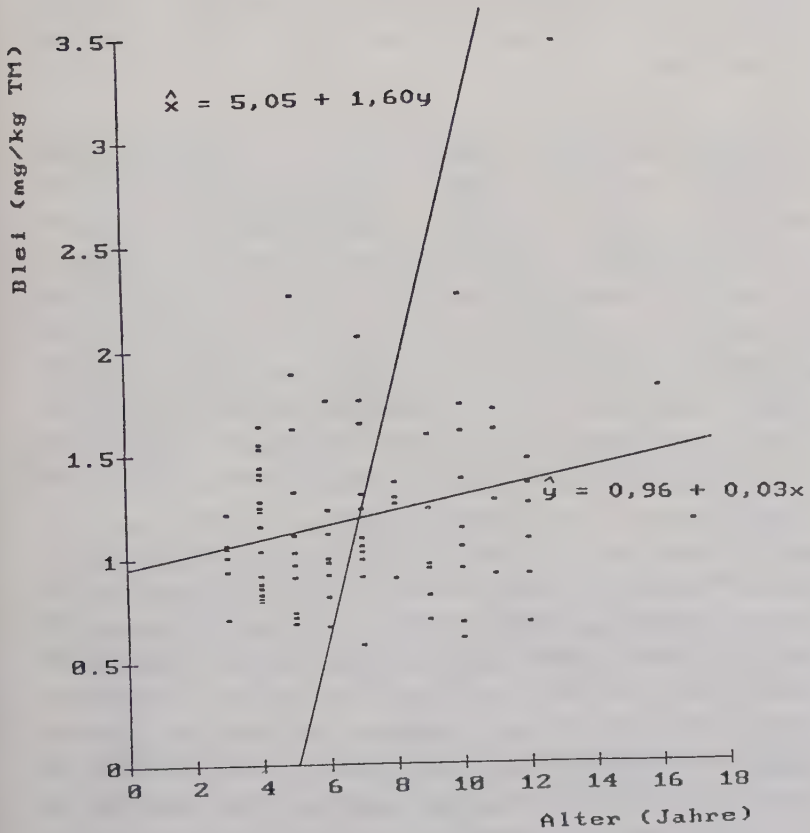


Abbildung 17: Korrelation zwischen Bleikonzentration in der Nierenrinde und Lebensalter der Schlachtkühe (n=92)



5 Diskussion

Unter den Einzelementverfahren zur Bestimmung von Blei und Cadmium in biologischem Material kommt den atomabsorptionsspektroskopischen Bestimmungsmethoden wegen ihrer hohen Empfindlichkeit und der erheblichen Größe des Probendurchsatzes sowie wegen ihrer verhältnismäßig geringen Betriebskosten die größte Bedeutung zu (STOEPLER und NÜRNBERG 1984).

Um einen Verbraucherschutz nach dem Vorsorgeprinzip verwirklichen zu können, sind eingehende Untersuchungen der Lebensmittel, die für hohe Schadmetallgehalte bekannt sind, erforderlich. Gegebenenfalls ist sogar die Regulierung bestimmter Nahrungsmittel durch den Gesetzgeber notwendig. Die Nieren von Schlachtkühen zählen zu den Lebensmitteln mit den höchsten Blei- und Cadmiumgehalten. Deshalb haben KÄFERSTEIN und KLEIN schon 1980 die Empfehlung ausgesprochen, Nieren von Schweinen und Rindern nur noch gelegentlich (in zwei- bis dreiwöchigem Abstand) zu verzehren.

Schwermetalle sind in den Organen von Schlachttieren nicht homogen verteilt. LÜCKER et al. (1987 a) fanden bei Kälbern in verschiedenen Nierenschichten auch unterschiedliche Blei- und Cadmiumgehalte. Der Einfluß, den unterschiedliche Techniken zur Entnahme von Proben aus Rinder- nieren auf das Analysenergebnis haben, wurde bisher wenig beachtet. In ihrer Studie haben LÜCKER et al. (1987 b) die Probenentnahme aus Schweine- und Kälbernieren für die naßchemische atomabsorptionsspektrometrische Schwermetallbestimmung und für die Feststoffmetode verglichen. Für die Schwermetallanalyse bei Nieren von Milchkühen wurden solche Untersuchungen noch nicht angestellt.

Das Ziel jeder ökochemischen Spurenelementanalytik muß es sein, die Konzentrationen der gesuchten Elemente im Untersuchungsmaterial richtig und präzise zu bestimmen. Die Beurteilung des Schwermetallgehaltes eines Lebensmittels nach den "Richtwerten'86 ZEBS" für Blei und Cadmium in Lebensmitteln setzt voraus, daß die ermittelten Ergebnisse für das Lebensmittel in seiner Angebotsform repräsentativ sind (N. N. 1986 b).

Aus dem Homogenat einer ganzen Niere lassen sich Teilproben gewinnen, die bezüglich ihres Blei- und Cadmiumgehaltes für die ganze Niere repräsentativ sind. Gegen dieses Verfahren sprechen aber die mit dem Homogenisierungsvorgang im praktischen Einsatz stets verbundene Gefahr einer Sekundärkontamination des Probenmaterials und der hohe Arbeitsaufwand. Als für die routinemäßige Schwermetallanalyse besser geeignete Alternative käme die Untersuchung bestimmter Teile der Rinderniere in Frage, wobei wegen der Verteilung der Schwermetalle in der Niere (siehe 2.4.2) als solche Teile die "Nierenpole" und die Nierenrinde in Betracht kämen. Allerdings können dann, wenn die Gefahren der Kontamination mit Schwermetallen durch Einsatz geeigneter Geräte minimiert werden, die Ergebnisse, die nach Homogenisierung des ganzen Organs gewonnen werden, als Maßstab für die Güte vereinfachter Probenentnahmetechniken dienen.

"Nierenpole" stellen aber keinen anatomisch definierten Organteil dar. Der Umfang eines "Nierenpols", d. h. einer Nieren spitze mit einer Masse von 100 bis 200 Gramm, ist nicht standardisierbar. Bei großen Organen wird auf diese Weise nur ein relativ kleiner Anteil entnommen, bei kleinen Organen entspricht die Probe eher einer Nierenhälfte. Kommt für die Probenvorbereitung ein geschlossenes Auf-

schlußsystem zum Einsatz, so ist eine Homogenisierung der 100 bis 200 Gramm schweren "Polprobe" ebenfalls unumgänglich, da diese Systeme nur zur Veraschung kleinerer Probeneinwaagen eingesetzt werden können. Trotz der aufgeführten Einwände wird aus den Korrelationen zwischen den Cadmiumgehalten in den "Nierenpolen" und in den ganzen Nieren ($r=0,989$) sowie zwischen den Bleigehalten in den "Nierenpolen" und den ganzen Nieren ($r=0,997$) deutlich, daß die "Pole" bei Vermeidung von Kontaminationen bei der Probenaufbereitung zur Bestimmung des Blei- und Cadmiumgehaltes ganzer Nieren herangezogen werden können. Der Fehler, der bei Verwendung von "Nierenpolen" zur Bestimmung des Blei- und Cadmiumgehaltes ganzer Nieren entsteht, beträgt unter 10% (siehe S. 51 u. S. 55) und kann deshalb vernachlässigt werden.

Eine den Homogenisierungsschritt vermeidende, also einfachere und damit den Anforderungen der routinemäßigen Schwermetallanalyse besser entsprechende Methode stellt die Entnahme kleiner Proben aus der Rindenschicht der Nieren dar. Nach Untersuchungen von KLEIN et al. (1987) sind Blei und Cadmium in dieser Schicht homogen verteilt. Ein kleines Rindenstückchen ist demnach repräsentativ für die Blei- bzw. Cadmiumgehalte der ganzen Nierenrinde und kann direkt zur Analyse eingesetzt werden. Die Korrelation zwischen den Gehalten in den Rindenproben und denen in den ganzen Nieren (Cadmium: $r=0,983$; Blei: $r=0,988$) zeigt, daß die Proben aus den Nierenrinden trotz ihrer geringen Masse (ca. 100 mg) gut zur Ermittlung der Blei- und Cadmiumgehalte der ganzen Nieren geeignet sind. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von LÜCKER et al. (1987 a), die in der Rindenschicht von Kälber- und Schweinenieren eine relativ stärkere Anreicherung von Blei als von Cadmium beobachteten, müssen bei der Umrechnung der Schwerme-

tallgehalte der Nierenrinden in solche der ganzen Nieren die Cadmiumwerte mit einem größeren Regressionskoeffizienten ($b=0,793$) als die Bleiwerte ($b=0,663$) multipliziert werden.

Die Trockenmasse eignet sich für vergleichende Schwermetalluntersuchungen als Bezugssystem. Allerdings ist die Gefriertrocknung der Proben ziemlich zeitaufwendig. Vielfach beziehen sich die Autoren bei der Angabe von Schwermetallkonzentrationen auf das "Frischgewicht" (KREUZER et al. 1977; AGTHE und DICKEL 1980) oder die "Frischsubstanz" (WEIGERT et al. 1984; HOLM 1981) der Proben. "Frischgewicht" bzw. "Frischsubstanz" sind jedoch nicht exakt definiert, insbesondere ist nicht verbindlich festgelegt, wie lange Zeit nach der Schlachtung das Untersuchungsmaterial als "frisch" angesehen werden kann. Insbesondere wegen des von der Schlachtung an ständig fortschreitenden Flüssigkeitsverlustes stellen somit diese nicht einheitlichen Kriterien unterworfenen Bezugssysteme Quellen für systematische Fehler dar (STOEPLER UND NÖRNBERG 1984).

Die durchschnittlichen Blei- und Cadmiumgehalte der Kuhnieren, die im Rahmen dieser Untersuchung ermittelt wurden, liegen - umgerechnet auf die Feuchtmasse - im Bereich der Werte früherer Untersuchungen. Der Einfluß der Art der Probenahme ist jedoch dort noch nicht berücksichtigt. Abhängig von der untersuchten Region schwanken die in den letzten 10 Jahren in der Bundesrepublik beobachteten Cadmiumwerte zwischen 0,35 mg/kg FM im Allgäu (KREUZER et al. 1978) und 1,87 mg/kg FM in der Region Hannover (FORSCHNER und WOLF 1979). Für Blei erstreckt sich dieser Bereich von 0,06 mg/kg FM in der Region Oldenburg (AGTHE und DICKEL 1980) bis 0,57 mg/kg FM im Raum Hannover (FORSCHNER und WOLF 1979). Die relativen Standardabweichungen

chungen der Schwermetallkonzentrationen innerhalb dieser Untersuchungsgebiete betragen, abhängig von der Größe und der Struktur der Regionen über 100% (siehe 2.5.4). Berücksichtigt man die Größe des untersuchten Gebiets (Oberbayern), so kann der von uns beobachtete Variationskoeffizient von 39% für die Bleibestimmungen im Vergleich zur Literatur als gering angesehen werden. Trotz der größeren Schwankung der Cadmiumwerte um den Mittelwert ($CV=77\%$) war ein Unterschied zwischen den Cadmiumergebnissen aus den drei Schlachthofeinzugsgebieten bei vergleichbarer Altersstruktur der Kollektive statistisch gesichert. Proben aus dem Einzugsgebiet des Schlachthofes Buchloe waren stärker mit Cadmium belastet als solche aus dem Münchner Einzugsbereich und letztere wiederum stärker als die Proben aus dem Schlachthof Bad Reichenhall. Dagegen waren für die Bleigehalte der Kuhnieren aus diesen Untersuchungsgebieten keine signifikanten Unterschiede festzustellen.

Die Cadmiumgehalte von 53% der Nieren aus dem Schlachthof Buchloe überschritten den "Richtwert '86 ZEBS" von 1,0 mg/kg FM. 20% der Nieren aus diesem Kollektiv wiesen sogar Cadmiumwerte auf, die über dem doppelten "ZEBS-Richtwert '86" lagen und waren deshalb zum Genuß für den Menschen untauglich (FlHV, Anl.1, Kap.IV, Nr.10.6.2 und Anl.6, Nr.2). Bei 25% der untersuchten Nieren aus dem Schlachthof München lagen die Cadmiumkonzentrationen über dem "Richtwert '86 ZEBS", bei 2% wurde der doppelte "Richtwert" überschritten. Bei dem Bad Reichenhaller Kollektiv lag kein Wert über dem doppelten, nur 6% der Werte lagen über dem einfachen "Richtwert '86 ZEBS". Insgesamt überschritten 25,9% der Werte bei den Cadmiumgehalten den "Richtwert '86" des BGA. Die Bleigehalte der untersuchten Nieren lagen alle unter dem "Richtwert '86 ZEBS".

Zwischen dem Lebensalter der Kühe und der Cadmiumkonzentration in ihren Nieren wird eine signifikante Korrelation in der Literatur beschrieben (KREUZER et al. 1979; VOS et al. 1987, AGTHE und DICKEL 1980, ANDERSEN und HANSEN 1982). Auch nach den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchungen ist die Korrelation zwischen dem Lebensalter der Kühe und dem Cadmiumgehalt ihrer Nieren statistisch signifikant ($p=0,01$). Sichere Schlüsse insbesondere auf den Grad des Einflusses des Lebensalters auf den Cadmiumgehalt der Nieren lassen sich aber im vorliegenden Falle deshalb nicht ziehen, weil die individuellen Verhältnisse, d. h. die außer dem Lebensalter für die Cadmiumgehalte maßgebenden Faktoren (Fütterung, Haltung, Schadstoffbelastung des Bodens und der Luft) hier nicht festgestellt wurden. Ferner wurden die Beobachtungen von KREUZER et al. aus dem Jahre 1978 bestätigt, daß die Blei- und Cadmiumkonzentrationen in den Nieren von Kühen trotz hoher individueller Schwankungen miteinander korreliert sind.

Nach heutigem Wissensstand kann eine akute Gesundheitsgefährdung des Verbrauchers durch die Schwermetallmengen, die er über die Nahrung aufnimmt, ausgeschlossen werden (SCHLATTER 1983). Die Langzeitwirkungen auf den menschlichen Organismus, die durch langfristige Aufnahme niedriger Schwermetallmengen über die Nahrung verursacht werden können, lassen sich jedoch noch nicht ausreichend abschätzen (SAUER et al. 1973). So ist der Anstieg der durchschnittlichen Cadmiumkonzentration in der menschlichen Nierenrinde, den DRASCH (1983) bei Untersuchung alter anatomischer Proben aufdeckte, um das 50-fache in weniger als einem Jahrhundert toxikologisch nicht unbedenklich. Es ist unverzichtbar, im Rahmen eines präventiven Verbraucherschutzes die Konsumentenbelastung mit Schadmetallen so gering wie möglich zu halten. Mit dem neuen FlHG ist den

die Lebensmittel überwachenden Stellen eine Handhabe bei Überschreitung der festgesetzten "Richtwerte" für Cadmium und Blei in den Nieren gegeben. Die Ursachen für die unterschiedlich hohen Cadmiumgehalte in den drei Untersuchungskollektiven sind noch unbekannt. Ihnen sollte im Rahmen einer ursachenorientierten Monitoringuntersuchung nachgegangen werden. Zur Überwachung der Belastung von Kuhnieren und zur Überprüfung der Wirksamkeit von Umweltschutzmaßnahmen ist eine Wiederholung der vorliegenden Untersuchungen nach einiger Zeit geboten.

6 Zusammenfassung

Es wurden von insgesamt 108 Nieren von Milchkühen aus Oberbayern die Gehalte an Blei und Cadmium in den Nierenrinden atomabsorptionsspektroskopisch ermittelt. Die durchschnittliche Bleikonzentration in den untersuchten Proben aus den Nierenrinden betrug $1,19 \pm 0,46$ mg/kg TM; die durchschnittliche Cadmiumkonzentration $4,76 \pm 3,68$ mg/kg TM.

Die Cadmiumkonzentrationen von Nierenrinde und Gesamtniere ($r=0,983$; $p=0,001$) bzw. von "Nierenpol" und Gesamtniere ($r=0,989$; $p=0,001$) sind im Konzentrationsbereich von 1,26 mg/kg bis 9,50 mg/kg positiv korreliert. Weiterhin wurden positive Korrelationen zwischen den Bleigehalten von Nierenrinde und Gesamtniere ($r=0,988$; $p=0,001$) bzw. "Nierenpol" und Gesamtniere ($r=0,997$; $p=0,001$) im Konzentrationsbereich von 0,66 mg/kg bis 3,48 mg/kg festgestellt.

Für die Monitoringuntersuchung erwies sich die Entnahme der Proben aus der Nierenrinde als beste Methode, weil bei diesem Vorgehen kein Homogenisierungsschritt notwendig und damit die Gefahr einer Sekundärkontamination zu minimieren ist.

Die Umrechnung von "Nierenrindenwerten" in Schwermetallkonzentrationen, die für ganze Nieren gelten, kann mit Hilfe von linearen Regressionsgleichungen erfolgen, die auf dem Zusammenhang zwischen den Schwermetallkonzentrationen in den Nierenrinden und in den ganzen Nieren basieren.

Die durchschnittliche Cadmiumkonzentration der ganzen Nieren aus Oberbayern betrug $0,83 \pm 0,64$ mg/kg bezogen auf die Feuchtmasse, die durchschnittliche Bleikonzentration $0,19 \pm 0,07$ mg/kg FM. Die Bleigehalte der ganzen Nieren lagen in keinem Fall über dem "Richtwert '86" des BGA, bei den Cadmiumgehalten überschritten 25,9% der Werte den "Richtwert '86" des BGA.

Für die Cadmiumgehalte der Kuhnieren wurden Unterschiede zwischen den drei Untersuchungskollektiven (Bad Reichenhall, Buchloe, München) statistisch wahrscheinlich gemacht. Für die Bleigehalte der Kuhnieren wurde dagegen kein statistisch signifikanter Unterschied zwischen diesen drei Einzugsgebieten festgestellt.

7 Summary

Studies on the lead and cadmium contents of kidneys of dairy cows from Upper Bavaria especially considering a suitable sampling

The lead and cadmium contents of 108 renal cortices of dairy cows from Upper Bavaria have been determined with atomic absorption spectroscopy. The average lead concentration of the cortices came to 1.19 ± 0.46 mg/kg dry mass. The average cadmium concentration of the cortices came to 4.76 ± 3.68 mg/kg dry mass.

Within the cadmium concentration range of 1.26 to 9.50 mg/kg positive correlations have been determined for the renal cortex and the whole kidney ($r=0.983$; $p=0.001$) and for the "kidney pole" and the whole kidney ($r=0.989$; $p=0.001$). In addition within the lead concentration range of 0.66 to 3.48 mg/kg positive correlations have been determined for the renal cortex and the whole kidney ($r=0.988$; $p=0.001$) and for the "kidney pole" and the whole kidney ($r=0.997$; $p=0.001$).

For monitoring studies the sampling from the renal cortex turned out to be the best method because in this practice a homogenization process is unnecessary and the risk of extraneous contamination is minimized.

The heavy metal concentrations of the renal cortices can be translated to values of the whole kidneys by linear regression equations that estimate the relations of heavy metal concentrations between these tissues.

The average cadmium concentration of the whole kidneys from Upper Bavaria came to 0.83 ± 0.64 mg/kg wet mass; the average lead concentration came to 0.19 ± 0.07 mg/kg wet mass. In no case was the "standard value" laid down by the Centre for Surveillance and Evaluation of Environmental Chemicals (ZEBS) in 1986 surmounted by the lead contents of the whole kidneys whereas 25.9% of the cadmium contents surmounted the "standard value".

For the cadmium concentrations of the kidneys of cows from three populations (Bad Reichenhall, Buchloe, München) the differences were statistically significant whereas for the lead concentrations the null hypothesis - meaning no differences between the areas studied - couldn't be rejected.

8 Literaturverzeichnis:

AGTHE, O., H. DICHEL (1980)

Über den Blei- und Cadmium-Gehalt in Rindernieren
in Abhängigkeit von zwei verschiedenen Standorten
sowie vom Lebensalter.

Arch. Lebensmittelhyg. 31, 169-172

ALLAIN, P., Y. MAURAS (1984)

A study of background signals in graphite-
furnance atomic absorption spectrometry.

Analyt. Chim. A. 165, 141-147

ANDERSEN, A., H.H. HANSEN (1982)

Cadmium and zinc in kidneys from danish cattle.

Nord. Vet. Med. 34, 340-349

ANKE, M., H. KRONEMANN, B. GROPPPEL, E. RIEDEL (1984)

Die biologische Wirkung kleinster Kadmiummengen
für die Fauna.

Wiss. Z. Karl-Marx-Univ. Leipzig, Math. Natur-
wiss. R. 33, 157-165

COMMISSIONS OF THE EUROPEAN COMMUNITIES, GESELLSCHAFT FÜR
STRAHLEN- UND UMWELTFORSCHUNG MBH MÜNCHEN (Hrsg.) (1981)

Exotoxicology of Cadmium Report.

Brüssel, Luxemburg, München-Neuherberg

COMMUNITY BUREAU OF REFERENCE (Hrsg.) (1986)

Information Handout No. 51, Brüssel

DIEHL, H., D. HARBACH, J. TIMM (1980)

Planung und Auswertung von Atomabsorptions-Spektrometrie-Untersuchungen mit der Additionsmethode.
In: Mathematik-Arbeitspapiere Nr. 22, Teil C,
Universität Bremen, Bremen

DIRSCHERL, C., P. SCHRAMMEL, M. GALLORINI, H. MUNTAU (1987)

Bovine teeth and meat powder - two new biological reference materials.
Fres. Z. Anal. Chem. 326, 658-659

DOYLE, J.J., J.E. SPAULDING (1978)

Toxic and essential trace elements in meat - a review.
J. Anim. Sci. 47, 398-419

DRASCH, G.A. (1983)

An increase of cadmium body burden for this century - an investigation on human tissues.
Sci. Total Environ. 26, 111-119

EDIGER, R.D. (1975)

Atomic absorption analysis with the graphite furnace using matrix modification.
At. Absorpt. Newsl. 14, 127-130

ELINDER, C.-G. (1985 a)

Principles and problems of cadmium analysis.
In: Cadmium and health.
Friberg, L. (Hrsg.),
CRC Press, Boca Raton, 7-22

ELINDER, C.-G. (1985 b)

Normal values for cadmium in human tissues,
blood, and urine in different countries.

In: Cadmium and health.

Friberg, L. (Hrsg.),

CRC Press, Boca Raton, 82-102

EWERS, U. (1984)

Umweltstandards.

In: Metalle in der Umwelt.

Merian, E. (Hrsg.),

Verlag Chemie, Weinheim, 263-282

EWERS, U., H.-W. SCHLIPKÖTER (1984 a)

Aufnahme, Verteilung und Ausscheidung von Metal-
len und Metallverbindungen.

In: Metalle in der Umwelt.

Merian, E. (Hrsg.),

Verlag Chemie, Weinheim, 209-218

EWERS, U., H.-W. SCHLIPKÖTER (1984 b)

Chronische Toxizität von Metallen beim Menschen.

In: Metalle in der Umwelt.

Merian, E. (Hrsg.),

Verlag Chemie, Weinheim, 229-236

EWERS, U., H.-W. SCHLIPKÖTER (1984 c)

Blei.

In: Metalle in der Umwelt.

Merian, E. (Hrsg.),

Verlag Chemie, Weinheim, 351-374

FISHBEIN, L. (1985)

Metals in biological and environmental samples.
In: Carcinogenic and mutagenic metal compounds.
Merian, E. et al. (Hrsg.),
Gordon and Breach Science Publ., New York, 88-112

FITZGERALD, P.R., J. PETERSON, C. LUE-HING (1985)

Heavy metals in tissues of cattle exposed to
sludge-treated pastures for eight years.
Am. J. Vet. Res. 46 (3), 703-707

FLANJAK, J., H.Y. LEE (1979)

Trace metal content of liver and kidneys of
cattle.
J. Sci. Food. Agric. 30, 503-507

FORSCHNER, W., H.O. WOLF (1979)

Fremdstoffuntersuchungen an gezielten Proben -
Monitoring im Rahmen des Verbraucherschutzes.
Fleischwirtsch. 59, 872-878

FORTH, W., D. HENSCHLER, W. RUMMEL (1980)

Pharmakologie und Toxikologie.
B.I.-Wissenschaftsverlag Mannheim, 590-604

FRIEDEN, E. (1984)

A survey of the essential biochemical elements.
In: Biochemistry of the essential ultratrace
elements.
Frieden, E. (Hrsg.),
Plenium Press, New York, London, 1-16

GEBHART, E. (1984)

Mutagenität, Karzinogenität, Teratogenität.

In: Metalle in der Umwelt.

Merian, E. (Hrsg.),

Verlag Chemie, Weinheim, 237-248

GELDMACHER-VON MALLINCKRODT, M. (1984 a)

Metallothioneine.

In: Metalle in der Umwelt.

Merian, E. (Hrsg.),

Verlag Chemie, Weinheim, 219-222

GELDMACHER-VON MALLINCKRODT, M. (1984 b)

Akute Toxizität von Metallen beim Menschen.

In: Metalle in der Umwelt.

Merian, E. (Hrsg.),

Verlag Chemie, Weinheim, 223-227

GRÖNDER, H.-D. (1983)

Aufnahme von Schadstoffen durch das Tier.

In: Schutz des Verbrauchers vor gesundheitlichen
Gefahren durch Schadstoffe in Lebensmitteln.

Gesellschaft für Ernährungsbiologie, München,
88-99

HABERMEHL, K.-H. (1975)

Die Altersbestimmung bei Haus- und Labortieren.

Verlag Paul Parey, Berlin, 74-96

HARTUNG, J. (1987)

Statistik.

Oldenbourg-Verlag, München, Wien, 613-614

HENSCHLER, D. (1985)

Analysen in biologischem Material.
Verlag Chemie, Weinheim

HINDERBERGER E.J., M.L. KAISER, S.R. KOIRTYOHANN (1981)

Furnance atomic absorption analysis of biological
samples using the L'vov platform and matrix
modification.
At. Spectrosc. 2, 1-7

HOLLATZ, W. (1922)

Das Massenverhältnis von Rinde zu Mark in der
Niere des Menschen und einiger Säugetiere und
seine Bedeutung für die Nierenformen.
Z. Anat. Entw. Gesch. 65, 482-494

HOLM, J. (1976)

Untersuchungen auf den Gehalt an Blei und Cadmium
in Fleisch- und Organproben bei Schlachttieren.
Fleischwirtsch. 56, 413-416

HOLM, J. (1980)

Grundbelastung von Lebensmitteln tierischer Her-
kunft mit Schadmetallen.
Fleischwirtsch. 60, 2227-2229

HOLM, J. (1983)

Aufbau eines ursachenorientierten Monitoring-
Systems für Schadstoffbelastungen beim Wild.
Fleischwirtsch. 63, 1764-1766

KÄFERSTEIN, F.K., H. KLEIN (1980)

Möglichkeiten des Selbstschutzes der Verbraucher
vor der Aufnahme vermeidbarer Schwermetallmengen
über Lebensmittel.

Bundesgesundhbl. 23, 32-33

KALLISCHNIGG, G., P. LEGEMANN (1982)

Studie zum Aufbau eines Monitoring-Systems Um-
weltchemikalien in Lebensmitteln.

ZEBS-Berichte 1/1982, Berlin

KAZANTZIS, G. (1985)

Mutagenic and carcinogenic effects of cadmium.
In: Carcinogenic and mutagenic metal compounds.
Merian, E. et al. (Hrsg.),

Gordon and Breach Science Publ., New York, 387-398

KIEFFER, R. (1984)

Metalle als lebensnotwendige Spurenelemente für
Pflanzen, Tiere und Menschen.

In: Metalle in der Umwelt.

Merian, E. (Hrsg.),

Verlag Chemie, Weinheim, 117-123

KLEIMINGER, J., J. HOLM (1985)

Aufbau eines ursachenorientierten Monitoring-
Systems für Schadstoffbelastungen beim Wild.
Fleischwirtsch. 65, 394-399

KLEIN, J., H. SCHMIDT, C. DIRSCHERL, H. MUNTAU (1987)

Solid sample atomic absorption spectroscopy in a
chemical contaminant monitoring pilot project.

Fres. Z. Anal. Chem. 328, 378-381

KLEIN, W. (1983)

Herkunft und Verbleib chemischer Stoffe in der Umwelt.

In: Schutz des Verbrauchers vor gesundheitlichen Gefahren durch Schadstoffe in Lebensmitteln. Gesellschaft für Ernährungsbiologie, München, 6-22

KORSRUD, G.O., C.D. SALISBURY, F. TITTIGER, J.B. MELDRUM
B.J. HOULAHAN, P.W. SASCHENBRECHER (1985)

Trace element levels in liver and kidney from cattle, swine, poultry slaughtered in Canada. Canadian J. Comp. Med. 49, 159-163

KRAMER, H.L. (1983)

Trace element concentrations in the liver, kidney, and muscle of Queensland cattle. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 30, 588-594

KREUZER, W., A. ROSOPULO (1981)

Zur gegenwärtigen Rückstandssituation bei Cadmium, Blei, Quecksilber und Arsen in Fleisch und Organen von Schlachttieren. Arch. Lebensmittelhyg. 32, 173-220

KREUZER, W., K. BUNZL, W. KRAKE (1979)

Untersuchungen über den Blei- und Cadmiumgehalt in Fleisch und Organen von Schlachtrindern. Fleischwirtsch. 59, 1529-1542

KREUZER, W., B. SANSONI, W. KRACKE, P. WISSMATH (1975)

Cadmium in Fleisch und Organen von Schlachttieren. Fleischwirtsch. 55, 387-396

- KREUZER, W., W. KRACKE, B. SANSONI, P. WISSMATH (1978)
Untersuchungen über den Blei-(Pb)- und Cadmium-(Cd)-Gehalt in Fleisch und Organen von Schlachtrindern.
Fleischwirtsch. 58, 1022-1030
- KREUZER, W., B. SANSONI, W. KRACKE, F. DIETL, P. WISSMATH (1977)
Blei in Fleisch und Organen von Schlachtrindern.
Fleischwirtsch. 57, 442-451
- LÖFFLER, D., H. KRUSE (1985)
Zur Toxikologie des Cadmiums.
In: Schriftenreihe der Untersuchungsstellen für Umwelttoxikologie des Landes Schleswig-Holstein, Kiel, Heft 12
- LÜCKER, E., A. ROSOPULO, W. KREUZER (1987 a)
Analyses of the distribution of lead and cadmium in fresh renal tissue by means of solid sampling Zeeman-AAS (Part 1).
Fres. Z. Anal. Chem. 328, 370-377
- LÜCKER, E., A. ROSOPULO, S. KOBERSTEIN, W. KREUZER (1987 b)
Die Bestimmung von Schwermetallen in nativer Nierenmatrix mittels Feststoffanalytik und Atomabsorptionsspektroskopie.
Fres. Z. Anal. Chem. 329, 31-34
- NATIONAL BUREAU OF STANDARDS (Hrsg.) (1977)
Certificate of analyses.
Standard reference material 1577, Gaithersburg

N. N. (1986 a)

Allgemeine Verwaltungsvorschrift über die Durchführung der amtlichen Untersuchungen nach dem Fleischhygienegesetz [VwVFlHG].

Bundesanzeiger 38, Nr.238a, 12-13

N. N. (1986 b)

Richtwerte '86 für Blei, Cadmium und Quecksilber in und auf Lebensmitteln.

Bundesgeshbl. 29, 22-23

N. N. (1986 c)

Verordnung über die hygienischen Anforderungen und amtlichen Untersuchungen beim Verkehr mit Fleisch (FlHV).

BGBI. I, 1678

NORUŠIS, M.J. (1986)

SPSS/PC+ for the IBM PC/XT/AT.

SPSS Verlag, Chicago

ROHBOCK, E. (1984)

Gemeinsames Vorkommen und Kombinationswirkungen in: Metalle in der Umwelt.

Merian, E. (Hrsg.),

Verlag Chemie, Weinheim, 111-116

ROSOPULO, A., K.-H. GROBECKER, U. KURFÜRST (1984)

Untersuchungen über die Schwermetallanalyse in Feststoffen mit der direkten Zeemann-Atom-Absorptionsspektroskopie, Teil IV.

Fres. Z. Anal. Chem. 319, 540-546

SACHS, L. (1968)

Statistische Auswertungsmethoden.

Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York,
302-421

SALMI, A., J. HIRN (1984)

Gehalt an Cadmium und Selen in Muskeln, Leber und
Nieren von Rindern und Schweinen.

Fleischwirtsch. 64, 481-483

SAUER, H.J., L.A. SELBY, T.J. PRENDERGAST (1973)

Epidemiological factors in the measurement of
health effects.

In: Trace substances in environmental health VII.
Hemphill, D.D. (Hrsg.),

University of Missouri, Columbia, 13-17

SCHLATTER, C. (1983)

Toxikologische Bewertung von lebensmittelfremden
Bestandteilen.

In: Wie sicher sind unsere Lebensmittel?

B. Behr's Verlag, Hamburg, 300-308

SCHRAMEL, P., A. WOLF, R. SEIF, B.-J. KLOSE (1980)

Eine neue Apparatur zur Druckveraschung von bio-
logischem Material.

Fres. Z. Anal. Chem. 302, 62-64

SCHWARZ, K. (1973)

New essential trace elements (Sn, V, F, Si):
Progress report and outlook.
In: Trace element metabolism in animals-2.
Hoekstra, W.G., J.W. Suttie, H.E. Ganther,
W. Mertz (Hrsg.),
Univ. Park. Press, Baltimore, 355-380

SPERBER, I. (1942)

Studies on the mammalian kidney.
Zoologiska Bidrag 22, 249-431

STELZ, A. (1987)

Serienmäßige Bestimmungen von Blei und Cadmium in
der Muskulatur und in den Innereien von Schlacht-
tieren durch offenen Naßaufschluß und Zeemann AAS.
Lebensmittelchem. Gerichtl. Chem. 41, 110-112

STOEPPLER, M. (1981)

Analysis of cadmium in biological materials.
Proc. Third Int. Cadmium Conf., Miami, 95-102

STOEPPLER, M. (1984)

Cadmium.
In: Metalle in der Umwelt.
Merian, E. (Hrsg.),
Verlag Chemie, Weinheim, 375-408

STOEPPLER, M., H.W. NÜRNBERG (1984)

Analytik von Metallen und ihren Verbindungen.
In: Metalle in der Umwelt.
Merian, E. (Hrsg.),
Verlag Chemie, Weinheim, 45-104

STOEPPLER, M., P. VALENTA, H.W. NÖRNBERG (1979)

Application of independent methods and standard materials: An effective approach to reliable trace and ultratrace analysis of metals and metalloids in environmental and biological matrices.

Fres. Z. Anal. Chem. 297, 22-34

TROTTMANN, K., A. BLUMENTHAL (1982)

Zum Blei- und Cadmiumgehalt in Schweins-, Kalbs- und Rindsnieren.

Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. 73, 208-211

TSALEV, D.L. (1983)

Atomic Absorption Spectrometry in Health Practice.
CRC Press, Boca Raton, 41-150

TSCHÖPEL, P., L. KOTZ, W. SCHULZ, M. VEBER, G. TÖLG (1980)

Zur Ursache und Vermeidung systematischer Fehler bei Elementbestimmungen in wäßrigen Lösungen im ng/ml- und pg/ml-Bereich.

Fres. Z. Anal. Chem. 302, 1-14

UNDERWOOD, E.J. (1977)

Trace elements in human and animal nutrition.
Academic Press, New York, San Francisco, London,
243-257 und 410-42

VOS, G., P.C. HOVENS, W.V. DELFT (1987)

Arsenic, cadmium, lead and mercury in meat, livers and kidneys of cattle slaughtered in The Netherlands during 1980-1985.

Food additives and contaminants 4, 73-88

WEIGERT, P., J. MÖLLER, H. KLEIN, K.P. ZUFELDE,
J. HILLEBRAND (1984)

Arsen, Blei, Cadmium und Quecksilber in und auf
Lebensmitteln.

ZEBS-Hefte 1/1984, Berlin

WELZ, B. (1986)

Abuse of the analyte addition technique in atomic
absorption spectrometry.

Fres. Z. Anal. Chem. 325, 95-101

WHO/FAO, JOINT COMMITTEE ON FOOD ADDITIVES (Hrsg.) (1972)

Evaluation of certain food additives and the
contaminants mercury, lead, and cadmium.

Tech. Rep. Ser. 505, Genf

WRIGHT F.C., J.S. PALMER, J.C. RINER, M. HANFLER, J.A.
MILLER, C.A. MCBETH (1977)

Effects of dietary feeding of organocadmium to
cattle and sheep.

J. Agric. Food Chem. 25, 293-297

An dieser Stelle möchte ich danken:

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. L. Kotter, Vorstand des Instituts für Hygiene und Technologie der Lebensmittel tierischen Ursprungs der Universität München, für die Überlassung des Themas und für die Ermöglichung der Untersuchungen in den Laboratorien des Institutes,

Herrn Privatdozent Dr. Dr. habil. H. Schmidt für die wissenschaftliche Anleitung und die stets freundliche Unterstützung bei der Anfertigung der Arbeit,

Herrn Dr. J. Klein und Herrn C. Dirscherl für die wertvollen Anregungen und die immer gern gewährte Unterstützung.

Lebenslauf

Am 24.2.1961 wurde ich als Sohn des Richters Kurt Merk und seiner Ehefrau Erika, geb. Goes, in München geboren.

1980 legte ich das Abitur am mathematisch-naturwissenschaftlichen Erasmus-Grasser-Gymnasium in München ab.

Nach abgeleistetem Grundwehrdienst immatrikulierte ich mich im Wintersemester 1981/1982 an der Ludwig-Maximilians-Universität München für das Studium der Tiermedizin.

Im November 1986 bestand ich die Tierärztliche Prüfung und erhielt im Januar 1987 meine tierärztliche Approbation.

Seit Dezember 1987 bin ich als wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Hygiene und Technologie der Lebensmittel tierischen Ursprungs der Universität München beschäftigt.

